



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DESARROLLO DE CATALIZADORES DE CoMo Y WCoMo
SOPORTADOS EN EL MATERIAL MESOPOROSO SBA-16,
PARA LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO AMBIENTAL

PRESENTA

MARÍA GUADALUPE LÓPEZ DOMÍNGUEZ

DIRIGIDA POR

Dr. RUFINO NAVA MENDOZA

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2005



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DESARROLLO DE CATALIZADORES DE CoMo Y WCoMo
SOPORTADOS EN EL MATERIAL MESOPOROSO SBA-16,
PARA LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO AMBIENTAL**

PRESENTA

MARÍA GUADALUPE LÓPEZ DOMÍNGUEZ

DIRIGIDA POR

Dr. RUFINO NAVA MENDOZA

SINODALES

Dr. RUFINO NAVA MENDOZA
DIRECTOR

M. en C. GUSTAVO PEDRAZA ABOYTES
SINODAL

M. en C. MARIA EUGENIA ORTEGA MORÍN
SINODAL

Q. en A. J. ALBERTO RODRIGUEZ MORALES
SINODAL

No. Adq. H69832

No. Título _____

Clas. TS

541.395

L864d

DEDICATORIA

A mis padres, por ser más que mis guías, mis Ángeles guardianes en la Tierra, a quienes debo todo lo que soy y llegaré a ser. Papá y Mamá... Gracias.

A mis hermanos, Ana Laura, Juan Carlos, Claudia Mónica y Juan Pablo, de quienes siempre he recibido amor y apoyo incondicional. Los quiero mucho.

A mis sobrinos Laurita, Donato, Dominik y a mi cuñado Saúl, por hacer de mi familia, la mejor familia.

A mis padrinos, Gloria y Tío Pepe, a Javier, Beto, López y Lalo.

A todas mis amigas, especialmente Maru, porque he tenido la bendición de compartir logros y años de amistad con un ser humano tan especial como lo eres Tú. A Mo, Belén, Chabs, Lucy, Claudy, Rosa y Rita, con quienes he compartido risas, lágrimas, dolor y alegría.

A mis amigos y compañeros de la universidad, Oliver, Javo, Lucero, Rodolfo, Brenda, Charly y Treviño. Y a todos aquellos con los que alguna vez compartí una sonrisa en la Facultad.

A todos mis Profesores de quienes aprendí mucho más de lo que solo me enseñaron en las aulas de clases.

*Porque... ¿A caso no es Suerte? En un mar de gente
Haberme encontrado a mi misma...*

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Rufino Nava por la dirección y asesoramiento de esta tesis y también al CFATA por permitir la realización de la misma en sus laboratorios.

Al Dr. Gabriel Alonso y al Ing. Carlos Ornelas del CIMAV -Chihuahua, por su apoyo técnico en la evaluación de las propiedades catalíticas, propiedades texturales y ATG.

A la Dr. Nora Barba de la FQ-UNAM, por su apoyo técnico en UV-Vis.

A la Q. Carmen Peza del CFATA por su apoyo técnico en FT-IR.

Al M. en C. Gustavo Pedraza, a la M. en C. Ma. Eugenia Ortega y al Q. en A. J. Alberto Rodríguez por sus revisiones y comentarios como sinodales de la tesis.

Al proyecto IN118002 del PAPIT, DGAPA, UNAM por su apoyo económico en la adquisición de reactivos y materiales.

Al Dr. Merced Martínez del CIQI-UG por su apoyo técnico en DRX.

Al Ing. Francisco Rodríguez del CIVESTAV-Querétaro por su apoyo técnico en espectroscopia MicroRaman.

A mis amig@s de la UAQ y del CFATA por su apoyo.

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
BREVIARIO	vii
RESUMEN	
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	5
II.1. Contaminación por azufre	5
II.2. Legislación y normatividad	7
II.3. Hidrotratamiento y catálisis heterogénea	9
II.4. Combustibles limpios	10
II.5. Nueva generación de catalizadores	11
III. HIPÓTESIS	16
IV. OBJETIVOS	
GENERAL	17
ESPECÍFICOS	17
V. METODOLOGÍA	18
V.1. MATERIALES	18
V.2. MÉTODOS	18
V.2.1. Síntesis del soporte catalítico SBA-16	18
V.2.2. Caracterización superficial del soporte catalítico SBA-16	19
V.2.3. Metodología experimental para la preparación de catalizadores utilizando como metales activos molibdeno y tungsteno, y como promotor cobalto	22
V.2.4. Metodología experimental para la preparación de catalizadores trimetálicos	25
V.2.5. Caracterización superficial de los catalizadores en su forma	

de óxidos	26
V.2.6. Sulfurización de los óxidos de los metales soportados	27
V.2.7. Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores	28
V.2.8. Determinación de la velocidad de la reacción	30
VI. RESULTADOS Y DISCUSION	
VI.1. Caracterización superficial del soporte catalítico SBA-16	31
VI.1.1. Propiedades texturales	31
VI.1.2. Difracción de rayos-X	33
VI.1.3. Espectroscopia de Infrarrojo	34
VI.2. Caracterización superficial de los catalizadores CoMo y WCoMo	36
VI.2.1. Propiedades texturales	36
VI.2.1.1. Catalizadores Bimetálicos (Co-Mo)	36
VI.2.1.2. Catalizadores Trimetálicos (W-Co-Mo)	40
VI.2.2. Difracción de rayos-X (DRX)	42
VI.2.2.1. Catalizadores Bimetálicos (Co-Mo)	42
VI.2.2.2. Catalizadores Trimetálicos (W-Co-Mo)	44
VI.2.3. Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)	46
VI.2.3.1. Catalizadores Bimetálicos (Co-Mo)	46
VI.2.3.2. Catalizadores Trimetálicos (W-Co-Mo)	47
VI.2.4. Espectroscopia de Láser Raman (microRaman)	49
VI.2.4.1. Catalizadores Bimetálicos (Co-Mo)	49
VI.2.4.2. Catalizadores Trimetálicos (W-Co-Mo)	52
VI.2.5. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	54
VI.3. Evaluación de las propiedades catalíticas	56
VII. CONCLUSIONES	69
VIII. BIBLIOGRAFIA	73

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Límites Máximos Permisibles de Azufre en Combustibles Líquidos.	8
2	Relaciones y porcentajes de CoO y MoO ₃ en peso de los catalizadores de CoMo.	24
3	Porcentajes de CoO, MoO ₃ y WO ₃ en peso de los catalizadores de WCoMo.	25
4	Propiedades texturales del soporte SBA-16	33
5	Propiedades texturales de los catalizadores de CoMo	40
6	Propiedades texturales de los catalizadores de WCoMo	42
7	Porcentaje de los productos obtenidos y constante de reacción de HDS del DBT de los catalizadores CoMo(X)/SBA-16 y WCoMo(X)/SBA-16	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Estructura de los surfactantes Pluronic®F127	14
2	Mecanismo de formación de la SBA-15	19
3	Procedimiento de síntesis del material cúbico mesoporoso SBA-16.	20
4	Estructuras mesoporosas de arreglo a) laminar, b) hexagonal y c) cúbico.	21
5	Representación tridimensional del arreglo cúbico de poros del material SBA-16.	21
6	Procedimiento de la impregnación de Co y Mo para los catalizadores.	24
7	Procedimiento de la impregnación de W para los catalizadores.	26
8	Reacciones de la sulfurización de los metales activos.	28
9	Etapas conocidas en la HDS de DBT.	29
10	Conversión de unidades para la constante de rapidez de reacción	30
11	Isotermas de adsorción - desorción de N ₂ de la SBA-16.	32
12	Grafica del diámetro de poro del material SBA-16.	32
13	Difractograma de Rayos-X del soporte SBA-16	34
14	Espectro IR de la sílice mesoporosa SBA-16	35
15	Isotermas de adsorción –desorción de N ₂ de los catalizadores de CoMo(X)/SBA-16	36
16	Distribución tamaño de poro de los catalizadores CoMo(X)/SBA-16.	38
17	Isotermas de adsorción – desorción de N ₂ de los catalizadores de WCoMo(X)/SBA-16.	41
18	Distribución de tamaño de poro de los catalizadores	

	WCoMo(X)/SBA-16.	41
19	Difracción de Rayos-X de los catalizadores de CoMo(X)/SBA-16,	44
20	Difracción de Rayos-X de los catalizadores de WCoMo(X)/SBA-16,	45
21	Espectros de IR de los catalizadores bimetálicos de Co y Mo.	47
22	Espectros de IR de los catalizadores trimetálicos de Co y Mo.	48
23	Espectros de microRaman de los catalizadores de CoMo(X)/SBA-16.	50
24	Espectros de microRaman de los catalizadores de WCoMo(X)/SBA-16.	53
25A	Espectros UV-Vis de los catalizadores de CoMo(X)/SBA-16.	54
25B	Espectros UV-Vis de los catalizadores de WCoMo(X)/SBA-16.	55
26	Esquema de la reacción del DBT.	57
27	Grafica de la formación de productos de la reacción de HDS para el catalizador CoMo(1.0)/SBA-16.	58
28	Grafica de la formación de productos de la reacción de HDS para el catalizador CoMo(0.75)/SBA-16.	58
29	Grafica de la formación de productos de la reacción de HDS para el catalizador CoMo(0.50)/SBA-16.	59
30	Grafica de la formación de productos de la reacción de HDS para el catalizador CoMo(0.40)/SBA-16.	59
31	Grafica de la formación de productos de la reacción de HDS para el catalizador CoMo(0.35)/SBA-16.	60
32	Grafica de la formación de productos de la reacción de HDS para el catalizador CoMo(0.30)/SBA-16.	60
33	Grafica de la formación de productos de la reacción de	

	HDS para el catalizador WCoMo(0.75)/SBA-16.	61
34	Grafica de la formación de productos de la reacción de HDS para el catalizador WCoMo(0.50)/SBA-16.	61
35	Grafica de conversión de BDT por los catalizadores CoMo(X)/SBA-16 y por el catalizador convencional de alúmina.	62
36	Porcentaje de THDBT, BF y de CHB como productos al final de la reacción de los catalizadores de CoMo(X)/SBA-16	65
37	Grafica comparativa de la conversión en % de DBT de los catalizadores con relaciones atómicas de 0.50 y 0.75 de CoMo(X)/SBA-16 y el catalizador convencional de alúmina.	66
38	Porcentaje de conversión de THDBT, de BF y de CHB de los catalizadores trimetálicos y del catalizador convencional.	68
39	Porcentajes de DBT convertido por los diferentes catalizadores.	68

BREVIARIO

Abreviatura	Significado
BF	Bifenilo
CHB	Ciclohexilbenceno
Co	Cobalto
DBT	Dibenzotiofeno
dp	Diámetro de poro
DRS	Espectroscopia de reflectancia difusa
DRX	Difracción de rayos-X
FT-IR	Espectroscopia de infrarrojo
HDA	Hidrogenación de aromáticos
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDS	Hidrodesulfurización
HMS	Sílice hexagonal mesoporosa
LRS	Espectroscopia de láser Raman
MHC	Hidrocraqueo suave
Mo	Molibdeno
SBA-16	Sílice cúbica mesoporosa
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
UV-Vis	Espectroscopia en el rango ultravioleta-visible
W	Tungsteno

RESUMEN

En este estudio se llevó a cabo la síntesis, caracterización y análisis del comportamiento del material SBA-16 (sílice cúbica mesoporosa), para el diseño de una nueva generación de catalizadores de hidrodesulfurización a base de CoMo y WCoMo variando las relaciones atómicas de Co/Mo, orientados hacia la obtención de combustibles líquidos derivados del petróleo más limpios y de mayor calidad.

El material mesoporoso SBA-16 se preparó por el método sol-gel, empleando el copolímero anfifílico de tres bloques, Pluronic®F127 (surfactante) como agente director de la estructura. La variación de la relación atómica de Co/Mo se realizó con el propósito de encontrar la relación atómica óptima en la cual se tenga la mayor dispersión de las especies activas. Así mismo, se estudió el efecto de la adición de W al catalizador de CoMo en la dispersión y en la calidad del sitio activo generado. La integración del metal activo (Mo) y del metal promotor (Co) sobre los soportes se realizó por medio de impregnación simultánea. Los catalizadores trimetálicos se prepararon por impregnación sucesiva, integrando primero por impregnación simultánea Mo y Co (como en el caso de los bimetálicos) y posteriormente el W.

El soporte y los catalizadores fueron caracterizados mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (S_{BET}), difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) en el rango de ultravioleta-visible (UV-Vis), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) y espectroscopia de láser Raman (microRaman). Las propiedades catalíticas de los catalizadores se evaluaron en la reacción modelo de hidrodesulfurización (HDS) del dibenzotiofeno (DBT), utilizando un reactor por lotes. Los resultados de los mismos se compararon con la actividad catalítica de un catalizador comercial.

Las isotermas S_{BET} y los resultados de DRX mostraron que el material SBA-16 tiene una estructura mesoporosa con arreglo cúbico de los poros, con una distribución uniforme del tamaño de poro.

El catalizador que mostró la más alta actividad, fue el catalizador bimetálico preparado con la relación atómica de Co/Mo de 0.40 (CoMo(0.40)/SBA-16), cuyo análisis de microRaman muestra una alta concentración de especies $Mo_7O_{24}^{6-}$, que se consideran especies con mayor actividad catalítica en la reacción de HDS del DBT. El catalizador con la más baja actividad catalítica fue el catalizador bimetálico preparado con la relación atómica de Co/Mo de 1.0 (CoMo(1.0)/SBA-16). Este catalizador presentó la menor concentración de especies catalíticamente ($Mo_7O_{24}^{6-}$), sin embargo, presentó la más alta concentración de especies de Co_3O_4 que se consideran inactivas para la reacción de HDS del DBT.

La presencia de W en los catalizadores trimetálicos, favorece la formación de especies activas a la HDS del DBT e inhibe la formación de las que no lo son. Los resultados muestran que la ruta de desulfurización del DBT es la ruta directa y que la sílice cúbica mesoporosa es un material de soporte que conduce a la formación de especies altamente dispersas favorecedoras de la HDS cuando se eligen concentraciones correctas de Co y Mo.

I. INTRODUCCIÓN

La atmósfera es uno de los compartimentos ambientales más amplio y complejo en el cual se realizan la mayoría de las interacciones entre contaminantes y sus entes ambientales. Actualmente, nos enfrentamos a diversos problemas en materia ambiental con respecto a la calidad del agua, suelo y aire, derivados de la actividad humana (hogar, industria, automóviles, etc.), a los cuales surge la necesidad de buscar y diseñar nuevas alternativas de producción más limpias y amigables con el medio ambiente, así como también el de encontrar nuevos tratamientos para los contaminantes, residuos y descargas que afectan de manera directa al ecosistema, con el fin de amortizar el impacto que inevitablemente tienen.

Dado la importancia ambiental del aire y su afectación a la salud pública, en particular aquella ocasionada por los contaminantes atmosféricos emitidos por el gran consumo de combustibles fósiles (hidrocarburos derivados del petróleo), tales como gas natural, gasolina, diesel y combustibles, en general, resulta interesante y apremiante desarrollar una nueva tecnología o mejorar la ya existente en lo que a la producción de combustibles limpios se refiere.

La industria de la refinación del petróleo, a través del proceso conocido como hidrotratamiento, es la encargada de la producción de los combustibles de hidrocarburos limpios derivados del petróleo. El proceso de hidrotratamiento envuelve varias reacciones, las cuales están enfocadas a la eliminación de los contaminantes que se encuentran presentes en los combustibles: una de ellas es la hidrodeshulfurización (HDS), que consiste en la eliminación del azufre presente en compuestos orgánicos contenidos en el petróleo; otra es la hidrodeshnitrogenación (HDN), dedicado a la eliminación del nitrógeno contenido en compuestos orgánicos presentes en el petróleo; el hidrocraqueo suave (MHC), permite el rompimiento de moléculas grandes contenidas en el petróleo en fracciones más ligeras y la hidrogenación de aromáticos (HDA), consiste precisamente en hidrogenar los compuestos aromáticos presentes en el petróleo.

Sin embargo, la industria moderna de la refinación del petróleo está enfrentando un reto principal para cumplir con las nuevas y más estrictas legislaciones ambientales impuestas a los combustibles y que regulan los contenidos de azufre, nitrógeno, aromáticos y metales pesados en los combustibles, a niveles cada vez más bajos, justo en los comienzos del siglo XXI, precisamente cuando la calidad del petróleo continua en descenso en términos del incremento en el contenido de azufre y aromáticos y en la disminución de la gravedad API (fracciones mas pesadas).

Los catalizadores convencionales de hidrotratamiento utilizados desde hace 60 años, están formulados a base de sulfuros metálicos de molibdeno y tungsteno promovidos con cobalto y níquel soportados en γ -alúmina. Sin embargo, debido a la disminución en la calidad del petróleo, dichos catalizadores convencionales no podrán cumplir con las nuevas legislaciones ambientales que ya están en puerta y comienzan a entrar en rigor en el año 2006.

En consecuencia es un reto a nivel mundial el mejorar estos catalizadores convencionales utilizados en las refinerías. Cabe mencionar que también existen otras alternativas para lograr la reducción de la contaminación del aire debido al uso de combustibles derivados del petróleo, una de las cuales propone el desarrollo de nuevos procesos de hidrotratamiento o el uso de nuevas fuentes de combustibles alternos respecto a los combustibles derivados del petróleo como los son el biodiesel o el hidrógeno. Sin embargo, estas alternativas resultan ser muy costosas y por lo tanto no son económicamente factibles hoy en día.

Por lo tanto, mejorar la actividad catalítica de dichos catalizadores convencionales de hidrotratamiento en la formulación de nuevos catalizadores, es la alternativa más apropiada para responder al problema de la contaminación del aire causada por el uso de combustibles derivados del petróleo.

Precisamente, uno de los procedimientos realizados en este trabajo de tesis, para llevar a cabo una hidrodesulfurización profunda, es el mejoramiento de la actividad catalítica de los catalizadores comerciales convencionales. Situación que se lleva a cabo mediante el desarrollo del material mesoporoso del tipo SBA-16 (sílice cúbica mesoporosa) y su uso como material de soporte para el desarrollo de mejores catalizadores de hidrodesulfurización a base de cobalto y molibdeno. Para lo cual se estudió el efecto de la relación atómica de cobalto-molibdeno (Co/Mo) en las propiedades catalíticas de los catalizadores de cobalto molibdeno soportados sobre el material mesoporoso SBA-16 (CoMo(X)/SBA-16) en sus distintas relaciones atómicas, en la reacción modelo de hidrodesulfurización (HDS) del dibenzotiofeno (DBT). Además se llevó a cabo la generación de nuevos catalizadores trimetálicos de tungsteno-cobalto-molibdeno (WCoMo) soportados en el material mesoporoso SBA-16 y se estudió su comportamiento de igual manera, en la reacción modelo de HDS del DBT.

El arreglo cúbico de poros que presenta el material mesoporoso SBA-16 permite la difusión de los reactantes en tres dimensiones, dando lugar a una mayor accesibilidad de los reactantes hacia los sitios activos, y por consecuencia, mejora la eficiencia del catalizador. También se estudiará el efecto de la variación de la relación atómica de Co/Mo y de la adición de tungsteno, en la dispersión de los materiales activos y en la calidad de los sitios activos.

Lo presentado anteriormente nos permitió plantear el objetivo de este trabajo que es el desarrollo de nuevos catalizadores que satisfagan las necesidades de una mejora en la hidrodesulfurización de compuestos presentes en los cortes de petróleo. Involucrando varias etapas para ello, una de las cuales consistió en la síntesis y caracterización del nuevo material mesoporoso SBA-16 y su aplicación como material de soporte para la generación de nuevos y mejores catalizadores de hidrodesulfurización a base de CoMo y WCoMo.

Este estudio se apoyó en métodos físicos y químicos de caracterización tanto de los materiales usados como soportes, como de los catalizadores. Los métodos utilizados son: para sus propiedades adsorción-desorción de N_2 (S_{BET}), difracción de rayos X (DR-X), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) en el rango ultra violeta - visible (UV-Vis), espectroscopia de infrarrojo en reflectancia difusa y transmitancia (FT-IR) y espectroscopia de dispersión de láser Raman (LRS) en microRaman; con el propósito de obtener la mayor información posible acerca de la estructuras, grado de dispersión y composición de la fase activa, los estados en los que se encuentran los metales en los catalizadores y su relación con su comportamiento catalítico, medido en la reacción de HDS del DBT.

II. ANTECEDENTES

Tenemos que reconocer que mundialmente no existe un problema de contaminación del aire sino un grupo de problemas, de los cuales unos se ven agravados por las emisiones de industrias y otros por las emisiones de vehículos a motor. La solución a cualquiera de estos no se va a dar en un solo paso, sino que se dará respuesta a parte de ellas y de esta manera avanzar aun de manera limitada en reducir y controlar la contaminación del aire.

II.1. Contaminación por azufre.

La atmósfera es una mezcla de gases la cual ha evolucionado por varios millones de años hasta lo que conocemos en la actualidad; su composición ha permanecido constante por los últimos 50 millones de años. Los 5.5×10^{12} gramos de aire que constituyen la atmósfera se encuentran distribuidos en su mayoría en los primeros 100 kilómetros a partir de la superficie de la Tierra. El aire de la atmósfera se mueve sobre esta superficie por medio de vientos que cambian diariamente de fuerza y dirección. El moviendo errático que generan estas masas producen una mezcla completa de gases en la atmósfera global, incluyendo en estos a los contaminantes que son emitidos a la misma (Dickson, 2000).

El azufre es uno de los elementos de mayor abundancia en la Tierra, encontrándose en su mayor parte como sulfatos químicamente inertes no tóxicos y ligeramente solubles en agua. La forma en que el azufre se encuentra en el aire es debido a que algunos los combustibles lo contienen, estos al ser quemados, se libera el azufre contenido a la atmósfera como dióxido ($S + O_2 \rightarrow SO_2$), donde después puede ser depositado en el suelo por arrastre de la lluvia o sobredeposición, formándose sulfato de calcio ($CaSO_4$). Los óxidos de azufre aparecen como subproductos indeseables de la combustión de combustibles fósiles. Otra fuente son ciertos procesos de la refinación del petróleo y en la extracción de materiales con sulfuros.

En el petróleo, el azufre se encuentra en la fracción de punto de ebullición más alta del mismo, de modo que un corte de petróleo de un mismo origen y naturaleza puede dar lugar a una gasolina de bajo porcentaje de azufre (menor a 0.01% en peso) y a un combustóleo pesado con alto contenido de azufre (por ejemplo 0.5% - 1% en peso) (De Nevers, 1998).

El SO_2 es el óxido más común que el trióxido de azufre en participar en la contaminación del aire, sin embargo, el SO_3 también es emitido en algunos procesos industriales y en la atmósfera es formado a partir del SO_2 con oxígeno ($2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$) esta reacción se ve catalizada por algunas macropartículas también presentes en la atmósfera. En presencia de vapor de agua y aerosoles de agua (niebla y rocío) el SO_3 reacciona formando ácido sulfúrico ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$). Esta es la forma en como mayormente se elimina el azufre de la atmósfera, convirtiéndose en sulfatos y ácido sulfúrico que luego son depositados en el suelo y superficies, por lo que se considera que los mayores vertederos finales de los óxidos de azufre son el suelo y los cuerpos de agua.

Los óxidos de azufre inhiben el crecimiento de plantas y puede ser letal para algunas especies. En los humanos se han establecido concentraciones máximas ($>1\text{ppm}$) a ciertos tiempos de exposición, sin embargo no existen pruebas de lo que bajas concentraciones ($<1\text{ppm}$) a tiempos de exposición largos (exposición crónica) de lo que pueda llegar a ocasionar (Dickson, 2000). Sin embargo, existen antecedentes que muestran que la población más vulnerable son los ancianos y niños (como ocurrió en la neblina de Londres 1952 y 1962), donde el índice de muertes aumentó en fallecimientos por bronquitis, bronconeumonía y enfermedades cardiacas.

En Londres las “neblinas mortales”, como se les llamó por el alza de incidencia de mortalidad que generaron, fueron ocasionadas por una alta concentración de contaminantes, en su mayoría óxidos de azufre, que fueron acumulados y

atrapados en una masa de aire que permaneció invariable por semanas sobre la ciudad. Cuando se presenta este fenómeno a las masas en donde ocurre esta concentración se les llama smog. Cuando este smog es formado por la acumulación de macropartículas y óxidos de azufre en una masa de aire fresco, húmedo y estancado (característico de tiempo invernal) es nombrado smog tipo Londres y se relaciona directamente con altas concentraciones de óxidos de azufre y a la quema de combustibles sólidos y de biomasa. Otro tipo de smog que se puede llegar a producir es el smog de Los Ángeles o fotoquímico. En una inversión térmica generada en días tibios y soleados, se acumulan dentro de la masa de aire monóxido de carbono y ozono. Estos compuestos reaccionan en la presencia de la luz solar con otras partículas y compuestos presentes en el aire, produciendo contaminantes secundarios. El smog fotoquímico tiene su origen principal en las emisiones provenientes de los automóviles (Dickson, 2000).

II.2. Legislación y normatividad.

Estos no son los únicos problemas que se generan con las emisiones al aire, pero son pruebas contundentes de la importancia que tiene la reducción de la emisión de compuestos contaminantes a la atmósfera. A manera de solución más particular, México, en su intento de colocarse a niveles de competitividad internacional en el ámbito ambiental, ha acordado adoptar dos de los documentos más relevantes relacionados con el aspecto ambiental, uno trata de la importancia de detener y revertir los efectos de la degradación ambiental, así como de promover un desarrollo sustentable y ambientalmente limpio, el cual se encuentra dentro de la Agenda 21 celebrada en Brasil en 1992. El segundo celebrado en la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, donde trata los problemas de las emisiones de gases involucrados en el efecto invernadero y deterioro de la capa de ozono. Para llevar acabo las metas y propuestas planteadas, se han lineado políticas de desarrollo que abordan estos aspectos ambientales. De los cuales resaltan puntos como el reducir la contaminación generada por las emisiones de vehículos y automotores, involucrando en ello el

superar la tecnología existente de los motores y modificar el combustible utilizado en los mismos a unos de mejor calidad. El resultado se espera sean combustibles y tecnologías menos contaminantes y económicas, cuya implementación sea factible de aplicar.

Desde este punto de vista, el Poder Legislativo por distintas iniciativas, ha promulgado nuevas leyes, iniciado reformas y creando normas que tomen en cuenta los aspectos anteriores. En la legislación vigente existen dos Normas Oficiales Mexicanas, las cuales regulan la calidad de los combustibles. La NOM-051-ECOL-1993, establece el nivel máximo permisible en peso de azufre (2%), en el combustible líquido, gasóleo industrial que se consume por las fuentes fijas en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Y la NOM-086-ECOL-1994, contiene las especificaciones sobre protección ambiental atmosférica que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles. En el Cuadro 1 se muestran los límites máximos permisibles según la NOM-086-ECOL-1994.

Cuadro 1. Límites máximos permisibles de azufre en combustibles líquidos.

COMBUSTIBLE	LIMITE MAX. NOM-086- ECOL-1994
MAGNA SIN	0.1%
DIESEL SIN	0.5%
DIESEL DESULFURADO	0.05%
DIESEL INDUSTRIAL	0.5%
GASÓLEO INDUSTRIAL	2%
GASÓLEO PESADO	4%
GAS NATURAL	0.32dm ³ /m ³
GAS LP	0.140Kg/Ton

II.3. Hidrotratamiento y catálisis heterogénea.

La catálisis involucra una serie de interacciones químicas intermediarias entre los reactivos y el catalizador, dando un nuevo mecanismo para que se efectúe la reacción. Aunque esto suele ser más complejo que realizar la reacción en un solo paso, la sumatoria de las energías de activación de los pasos elementales es inferior a la energía de activación que se requiere para efectuar la reacción no catalizada. Hay que tener presente que cuando nos referimos a un catalizador es toda sustancia que altera la rapidez de una reacción química sin aparecer en sus productos finales, es decir sin ser consumidas.

En los procesos de hidrotratamiento los catalizadores generalmente utilizados son catalizadores heterogéneos. Al decir heterogéneos, nos referimos a que el catalizador se encuentra en una fase distinta (generalmente como sólido) al reaccionante y la reacción catalítica es llevada a cabo en la superficie de contacto entre el reaccionante y el catalizador (Aguilar, 2003).

Los catalizadores tradicionales utilizados para hidrotratamiento están elaborados con metales de transición como molibdeno (Mo) o tungsteno (W), cuya actividad se ve aumentada por otro tipo de metales conocidos como metales promotores. Los metales promotores más frecuentemente utilizados son el Co y el Ni. Estos metales de transición y promotores están integrados en un soporte de γ -alúmina (γ -Al₂O₃). Comúnmente, las fases activas están formadas por los sulfuros de Mo o W promovidos con cobalto (Co) o níquel (Ni).

El hidrotratamiento de fracciones del petróleo, que consiste en varias reacciones catalíticas de hidrodesulfurización (HDS), hidrogenación (HDN), hidrocrqueo suave (MHC) y la hidrogenación de aromáticos (HDA) definidos anteriormente en la introducción, es uno de los procesos más importantes en la industria moderna de la refinación para la producción de combustibles limpios.

La investigación en la hidrodesulfurización (HDS) e hidrogenación (HYD) para la producción de combustibles más limpios se ha convertido en un importante tema de estudio en catálisis ambiental en todo el mundo. Las regulaciones ambientales en muchos países exigen la producción de combustibles de transporte ambientalmente más amigables con contenidos de azufre y de aromáticos más bajos (Lee y col., 1993)(Unzelman, 1993)(Khan y Reynolds, 1996)(EPA, 1999).

II.4. Combustibles limpios.

Al mismo tiempo, en las dos décadas pasadas, la demanda de combustibles de transporte se ha incrementado en la mayoría de los países. Esencialmente, la mayoría de todos estos combustibles se producen a partir del petróleo.

El contenido de azufre en los combustibles es una preocupación ambiental debido a que durante la combustión éste se convierte en SO_x , el cual no solo contribuye a la lluvia ácida y a otros efectos ambientales dañinos como se ha mencionado, sino que también envenena el convertidor catalítico de los vehículos que se utiliza como ayuda en el tratamiento de las emisiones de gases de escape de los automóviles.

El proceso de la eliminación profunda del azufre se ha convertido en un problema muy serio en todo el mundo debido a que las especificaciones en las regulaciones impuestas en el contenido del mismo en los combustibles son cada vez más estrictas, exigiendo niveles cada vez más bajos, mientras que los contenidos de azufre en los cortes del petróleo son por el contrario, cada vez mas altos, esto es debido a la profundidad de los pozos de los que actualmente tiene que ser extraído y las fracciones más pesadas que contiene el crudo, esto da como resultado moléculas a tratar más voluminosas (Swain, 1991 y 1998). En consecuencia, la producción de combustibles de transporte limpios es un tópico de enorme interés en la industria del petróleo, automotriz y de la comunidad científica en todo el mundo.

Los retos en la producción de combustibles con contenidos muy bajos de azufre de una forma económicamente factible son de las principales razones de la refinería para mejorar la tecnología existente y para desarrollar nuevas tecnologías incluyendo catalizadores, procesos y reactores.

El desarrollo y la aplicación de catalizadores más activos y más estables son de las opciones más deseadas ya que se proyectan en mejorar la productividad e incrementar la calidad del producto sin impactos negativos en el capital de inversión. Ya que, si se quiere reducir el nivel de azufre para cumplir con la nueva legislación ambiental, mediante el proceso convencional de HDS, es decir, utilizando el mismo catalizador soportado en alúmina, el volumen del reactor se tendría que incrementar varias veces para poder conseguir el decremento en contenido de azufre que se es requerido. Se sabe perfectamente, que un incremento en el volumen del reactor de alta temperatura y alta presión sería muy costoso.

II.5. Nueva generación de catalizadores.

Como es obvio, la industria moderna de la refinación del petróleo está enfrentando un reto principal para cumplir las severas y estrictas especificaciones del azufre. Uno de los procedimientos para llevar acabo una fuerte eliminación de azufre (HDS profunda), en la cual se basa la propuesta de este trabajo de tesis, es el mejoramiento de la actividad catalítica mediante la formulación de nuevos y mejores catalizadores siendo precisamente la HDS profunda uno de los temas de mas desarrollo e investigación actualmente. Algunos estudios recientes examinaron catalizadores de cobalto y molibdeno soportados en carbón para la HDS profunda (Pawelec y col., 2001)(Kaluza y Zdrzil, 2001)(Wram y col., 1999)(Severino y col., 2000). Se encontró que la alta área superficial del carbón mejoró la dispersión de los metales activos y en consecuencia se incrementó la actividad de los catalizadores en comparación con el catalizador de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

También se han examinado soportes de óxidos mixtos tales como $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para diseñar mejores catalizadores de HDS, se encontró que de la actividad de los catalizadores se vio aumentada en la modificación de la alúmina con TiO_2 (Olguín-Orozco y col., 1997)(Murali-Dhar y col., 2000), inclusive se han hecho comparaciones sobre la interacción de los metales utilizados con las modificaciones a la alúmina con óxidos (Segawa y col., 2000) para la HDS del DBT. Estos óxidos mixtos al tener un área superficial más grande que de la alúmina tradicional y una acidez del tipo media débil, promovió la formación de catalizadores de cobalto y molibdeno más activo que el del catalizador de los mismos metales soportados en alúmina.

Sin embargo, todos estos materiales de soporte (carbón y óxidos mixtos) presentan poros en el rango microporosos (diámetro de poro (d_p) $<2\text{nm}$), que para el tratamiento de moléculas voluminosas presentes en los cortes del petróleo no serían adecuados y en consecuencia no se llevaría a cabo una desulfurización profunda.

En los últimos 10 años, para los procesos de HDS existentes, se ha estado explorando el diseño de nuevos catalizadores basados en la síntesis y aplicación de nuevas mallas moleculares mesoporosas de sílice y aluminosilicato del tipo MCM-41 (Tanev y col. 1994)(Song y Reddy, 1999)(Turaga y Song, 2001). El procedimiento de diseño de estos catalizadores hace uso de las altas áreas superficiales de la MCM-41 para dar más actividad catalítica por unidad de peso, mesoporo uniforme para facilitar la difusión de los componentes de azufre policíclicos, y acidez suave de la MCM-41 que contienen aluminio para facilitar la dispersión de los metales activos. Solo cuando la muestra Al-MCM-41 se utilizó para preparar CoMo/Al-MCM-41 con alta carga metálica, el catalizador fue mucho más activo para la HDS del DBT en comparación con un catalizador comercial de CoMo/ Al_2O_3 .

Por otro lado, la sílice hexagonal mesoporosa (HMS) pura o modificada con titanio, aluminio o zirconio (Chiranjeevi y col., 2002)(Chiranjeevi y col., 2001) (Halachev₁ y col., 1999)(Halachev₂ y col. 1999) ha atraído mucha atención como un posible soporte. Este material tiene ciertas ventajas en comparación a la MCM-41, en parte debido a su espesor de pared mas gruesa y canales más cortos, y por otro lado a su gran mesoporosidad textural y mesoestructura como del camino dejado por un gusano (wormhole) (Tanev y col. 1994)(Zhang y col., 1996)(Yang y col., 1997) y la potencial posibilidad de cambiar ciertas propiedades del acomodo de poros de esta sílice (Tuel, 1999).

Estas características, de la HMS pueden proveer un mejor transporte de reactivos y productos que su análogo MCM-41. En estudios previos, se ha demostrado (Halachev₁ y col., 1999)(Halachev₂ y col., 1999) que el material mesoporoso Ti-HMS usado como soporte para catalizadores de NiMo y NiW permitió preparar catalizadores con mejor actividad y selectividad en la reacción de HYD del naftaleno e HDS del DBT que los catalizadores comerciales soportados en alúmina. En un trabajo reciente (Morales, 2004) se mostró que el uso de HMS puro o modificado con fósforo puede ser usado como soporte efectivo para catalizadores de HDS. Otros estudios indican que la modificación de la acidez superficial de la HMS con fósforo combinada con tungsteno y molibdeno tienen resultados interesantes en la HDS del DBT (Kostova y col., 2001)(Pawelec y col., 2004).

Recientemente, la síntesis de una nueva sílice mesoporosa periódica conocida como SBA-15, ha sido reportada bajo condiciones ácidas utilizando copolímeros de tres bloques como agentes directores de la estructura (Cauzzi y col., 1997). La SBA-15 posee una alta área superficial (600-1000m²/g) y esta formado por un arreglo hexagonal de canales tubulares uniformes con diámetros de poro desde 50 a 300nm, los cuales son significativamente más grandes que en la HMS y en la MCM-41.

Aún más interesante, la SBA-15 posee espesores de pared todavía más gruesos y de mejor estabilidad hidrotérmica que la HMS y MCM-41 (Cauzzi y col., 1997)(Venezia y col., 2000)(Sing y col., 1985). Estas características de la SBA-15 pueden proporcionar mejores condiciones de transporte de reactivos y productos que sus análogos HMS y MCM-41. En realidad, resultados preliminares aún no publicados ponen en evidencia estas características y 'la SBA-15 ha permitido preparar mejores catalizadores de HDS del DBT.

Actualmente, la síntesis de otra sílice mesoporosa periódica SBA-16, ha sido reportada bajo condiciones ácidas utilizando copolímeros de tres bloques como agentes directores de la estructura (Chi-Feng y col., 2003). Este material mesoporoso SBA-16, se sintetiza a partir de un copolímero de tres bloques (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆) como surfactante direccional de la estructura a temperatura ambiente. Este surfactante se conoce como Pluronic® F127, el cual es un copolímero de tres bloques bifuncional y con terminaciones en grupos hidroxilos primarios. Es un surfactante no iónico que se cataloga como 100% activo y relativamente no tóxico. Basf Coporation, produce este polímero cuya representación en forma sintetizada se muestra en la Figura 1 (BASF, 2004).

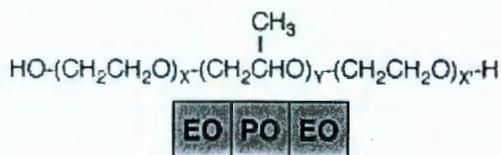


Figura 1. Estructura de los surfactantes Pluronic®F127 (BASF, 2004)

El material resultante de esta síntesis que parte de este copolímero funcional de tres bloques posee propiedades de acidez media, una área superficial de 740 m²/g, un tamaño de poro de 54Å y un volumen de poro de 0.45cm³/g (Chi-Feng y col., 2003). Este material mesoporoso SBA-16 presenta un arreglo cúbico de los poros, un espesor de pared grueso del orden de la SBA-15, que le confiere alta estabilidad

térmica e hidrotérmica, así como una alta resistencia mecánica. Además el arreglo cúbico de los poros en la SBA-16 favorece a una mejor transferencia de masa de reactivos y productos hacia y desde el interior de los poros donde se encuentran los sitios activos, en comparación con el sistema de poros unidireccional de la HMS, MCM-41 y SBA-15. Estas características de la SBA-16, lo hacen un candidato ideal para el desarrollo de mejores catalizadores de hidrodesulfurización.

III. HIPÓTESIS

Se espera que el nuevo material mesoporoso SBA-16, el cual presenta una acidez del tipo media, una alta área superficial de $740 \text{ m}^2/\text{g}$, un gran tamaño de poro de 54Å , un volumen de poro de $0.45\text{cm}^3/\text{g}$ o más, y un arreglo cúbico de poros, genere un material de soporte adecuado para el desarrollo de catalizadores de HDS más activos y más selectivos que los actuales utilizados en el tratamiento de moléculas voluminosas presentes en las fracciones del petróleo.

IV. OBJETIVOS

General

Desarrollar nuevos catalizadores de CoMo y WCoMo soportados en el nuevo material mesoporoso SBA-16 y estudiar su comportamiento catalítico en la reacción modelo de hidrodesulfurización del dibenzotiofeno.

Específicos

- Sintetizar y caracterizar el material mesoporoso SBA-16 por el método sol-gel, utilizando surfactante neutro como agente director de la estructura. La SBA-16 sea utilizado como material de soporte.
- Caracterizar mediante algunos métodos físicos el material mesoporoso SBA-16, mediante S_{BET} , DRX y FT-IR, con el propósito de evaluar las propiedades texturales, de verificar la estructura mesoporosa y la estructura cúbica de los poros.
- Soportar por el método de impregnación simultánea, CoMo y WCoMo en la SBA-16, variando la relación atómica de Co/Mo.
- Caracterizar por métodos fisicoquímicos los catalizadores preparados mediante S_{BET} , DRX, FT-IR, UV-Vis y LRS en microRaman, con el propósito de evaluar las propiedades texturales, de verificar la preservación de la estructura mesoporosa y de la estructura cúbica de los poros, de la dispersión de los materiales activos, de los diferentes tipos de especies superficiales formadas y del grado de reductibilidad de los mismos.
- Evaluar las propiedades catalíticas de los diferentes catalizadores preparados en la reacción modelo de hidrodesulfurización del dibenzotiofeno.
- Establecer una relación funcional entre la estructura y propiedades electrónicas de los catalizadores por un lado y sus propiedades catalíticas por el otro, con el propósito de explicar el comportamiento de los catalizadores y profundizar nuestros conocimientos acerca de los sitios activos.

V. METODOLOGÍA

V.1. MATERIALES

- Material de vidrio
- Material de porcelana
- Bomba para filtrado al vacío
- Mufla
- Estufa
- Controlador de temperatura
- Equipo de adsorción-desorción NOVA 1000 de Quantachrome
- Difractómetro Rigaku MAXD
- Espectrofotómetro de infrarrojo Broker Vector 33
- Reactor tubular de cuarzo con horno eléctrico
- Reactor por lotes Par Instruments 4522
- Cromatógrafo de gases Auto-System XL Perkin Elmer
- Espectrómetro Raman Labram

V.2. MÉTODOS

V.2.1. Síntesis del soporte catalítico SBA-16.

Antes de comenzar con la descripción del procedimiento de síntesis del soporte catalítico (SBA-16), se considera necesario comentar brevemente acerca del posible mecanismo de formación de los materiales mesoporosos.

Aún no se ha acordado un mecanismo cierto de como es la formación de la estructura, sin embargo uno de los mecanismos propuestos por Beck y sus colaboradores es que las micelas formadas por las interacciones electrostáticas entre las cargas positivas de los surfactantes y las cargas negativas de las especies de sílice. Beck propone que la fase líquido-cristalina se encuentra intacta

y el arreglo micelar se da anticipado a la sobreposición del silicio, donde una vez eliminado el surfactante que actúa como un molde polimérico, se obtendrá la estructura de óxido mesoporoso (Ulrike y Ferdi, 1999). En la Figura 2 se muestra un esquema de como esto ocurre y las fases que involucra.

El que la estructura del material se forme de la manera propuesta depende de factores como la concentración de los iones en la solución y de otros iones presentes.

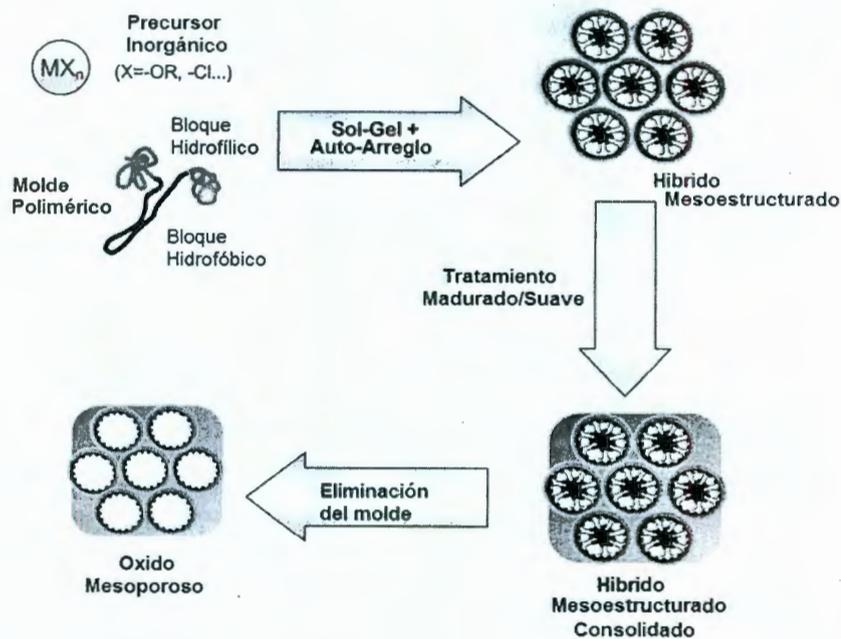


Figura 2. Mecanismo de formación de la SBA-15

La síntesis del soporte se realizó de acuerdo al método sol-gel descrito por Zhao y colaboradores (Zhao y col., 1998). En resumen, 6.0g del copolímero anfifílico de tres bloques, Pluronic® F127 (BASF), se utilizó como agente director de la estructura cúbica, se disolvieron en 120g de solución 2N de ácido clorhídrico (HCl: Baker, 36.6% en volumen) con agitación vigorosa constante, obteniéndose una solución homogénea.

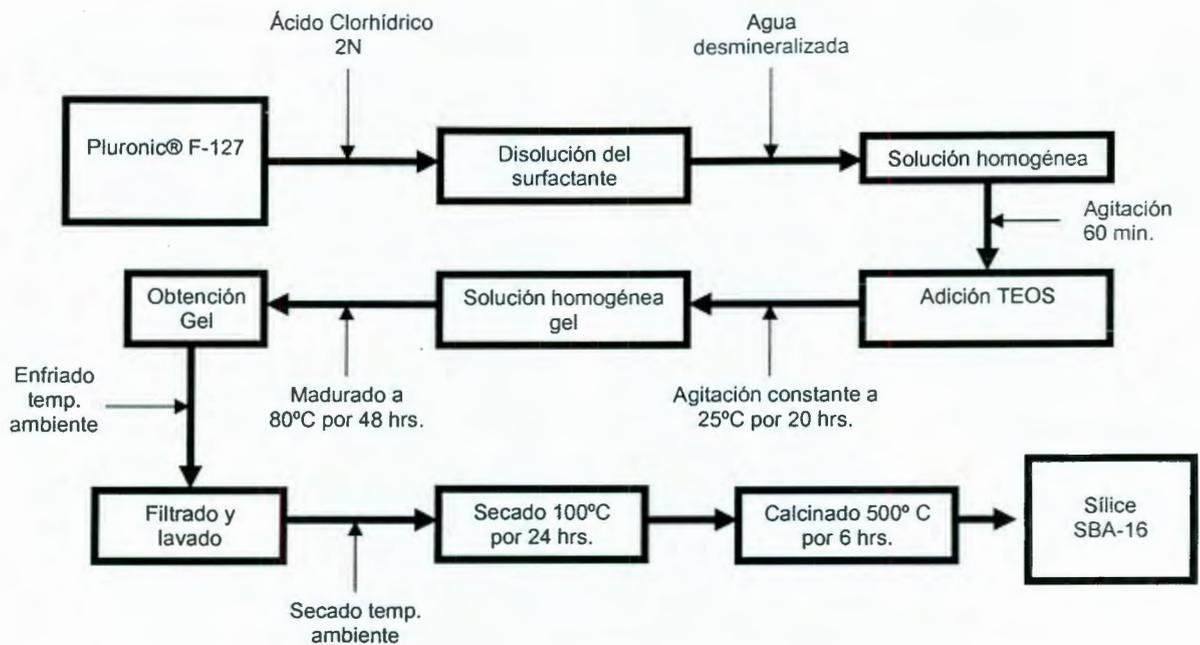


Figura 3. Procedimiento de síntesis del material cúbico mesoporoso SBA-16.

A esta solución resultante se adicionaron 30g de agua desmineralizada (Fermont), a temperatura ambiente (25°C). Adicionando posteriormente 8.5 g de tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 98%) gota a gota, dejando reaccionar en agitación, a 25°C y por un lapso de tiempo de 20 horas. Seguido, la solución se transfirió a un frasco de polipropileno, el frasco se cerró y se colocó en la estufa a 80°C por 48 horas, para el madurado del gel. Finalmente, el SBA-16 se recuperó por filtración (filtro Whattman No. 40) y se secó a temperatura ambiente; esto continuado por un segundo secado a 100°C (Chi-Feng y col., 2003) por 24 horas.

Para la eliminación de moléculas orgánicas presentes, el material se calcinó en aire a una temperatura de 500°C por un tiempo de 6 horas. En la Figura 3 se esquematiza el procedimiento llevado a cabo en la síntesis de la SBA-16. El resultado final de este último proceso es el material mesoporoso SBA-16, como un polvo blanco y de estructura cúbica, véase la Figura 4 y la Figura 5 para una representación dimensional del arreglo de poros.

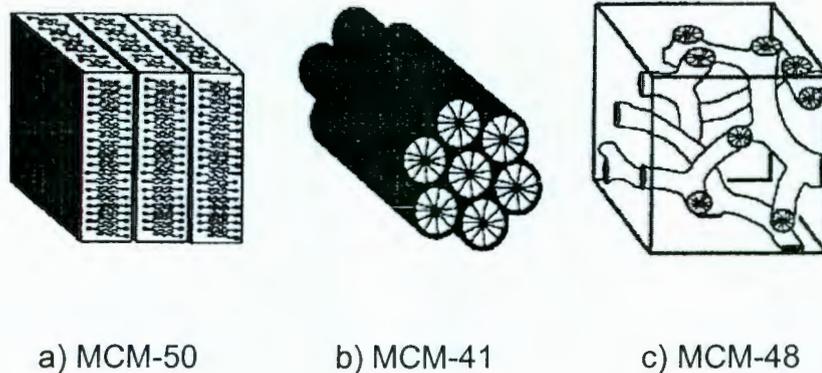


Figura 4. Estructuras mesoporosas de arreglo a) laminar, b) hexagonal y c) cúbico.

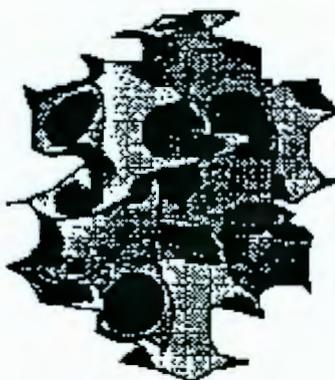


Figura 5. Representación tridimensional del arreglo cúbico de poros del material SBA-16.

V.2.2. Caracterización superficial del soporte catalítico SBA-16.

Debido a que material mesoporo SBA-16 forma parte importante en la realización de los catalizadores propuestos, la caracterización de la síntesis realizada este material utilizado como soporte es de total relevancia.

- Propiedades Texturales

Considerando que las propiedades texturales son el conjunto de características físicas de la superficie catalítica: área superficial (m^2/g), volumen de poros (cm^3/g) y distribución de radio de poros (Å). Se realizaron evaluaciones de estas propiedades, determinando el área superficial, diámetro y volumen de poro promedios para corroborar que se trata de la sílice mesoporosa cúbica SBA-16. Las áreas superficiales son determinadas por S_{BET} que se basa en la técnica desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller. En esta técnica se utilizan cuantitativamente las isothermas de adsorción de N_2 con el propósito de encontrar el volumen del nitrógeno que desplaza al aire en toda la superficie y poros del material. Para las distribuciones de tamaño de poro se calcularon utilizando la rama de desorción de las isothermas obtenidas en la formula de Barret-Jayner-Halenda (BJH). Las propiedades texturales fueron determinadas mediante las isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno, registradas a 77 K en un equipo NOVA 1000 de Quantachrome. Previamente al análisis, las muestras fueron desgasificadas bajo un flujo de argón a 473 K por 2 horas.

- Difracción de Rayos-X

La difracción de rayos-X (DR-X) permite corroborar el arreglo cúbico de los poros en la SBA-16, para lo cual, se analizó a reflexiones de bajos ángulos, característicos de los materiales mesoporosos. Estos patrones de las muestras se obtuvieron en un difractómetro Rigaku MAXD usando una radiación de $\text{Cu K}\alpha$ en el rango 2θ desde 1° hasta 80° .

V.2.3. Metodología experimental para la preparación de catalizadores utilizando como metal activo molibdeno y como promotor cobalto.

La incorporación de los metales en la superficie del soporte SBA-16, se realizó por el método de impregnación simultánea, es decir, ambas sustancias precursoras,

tanto del metal activo (molibdeno) como del metal promotor (cobalto), se disolvieron en una misma solución y se impregnaron al mismo tiempo.

Para el caso, se empleó una solución de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA, Aldrich, 99%) como precursor del molibdeno y una solución de nitrato de cobalto hexahidratado (NCo, Sigma-Aldrich, 98%) como precursora del cobalto. Se efectuaron los cálculos adecuados para obtener catalizadores con un porcentaje de CoO de 3.81 por ciento en peso que se mantuvo fijo en todos los catalizadores preparados de CoMo, variando los porcentajes de HMA en las diferentes soluciones para obtener los valores deseados de MoO₃ conforme a las relaciones atómicas propuestas.

Las relaciones atómicas de Co/Mo que se seleccionaron en este trabajo de tesis son: 0.30, 0.35, 0.40, 0.50, 0.75 y 1.0. Estas relaciones atómicas seleccionadas, permitirán hacer una comparación completa con la relación atómica en el catalizador convencional de HDS y que corresponde a la relación atómica de Co/Mo de 0.50. Por lo que se cuentan con datos mayores y menores al comercial.

El MoO₃ es la especie activa en los catalizadores, es decir, la que activa al átomo de azufre contenido en el DBT para hacerlo reaccionar con el hidrógeno. El cobalto cumple con la función de promotor en la actividad catalítica de la especie activa, preparando los sitios para que la hidrodesulfurización se lleve a cabo.

En el Cuadro 2 se presenta un resumen de la nomenclatura de los catalizadores, los porcentajes en peso de CoO y MoO₃ y las relaciones atómicas de Co/Mo en los diferentes catalizadores.

Altas relaciones atómicas de Co/Mo, por ejemplo 1.0 y 0.75, significa que los catalizadores tienen bajos contenidos de MoO₃ y viceversa, bajas relaciones atómicas de Co/Mo, por ejemplo 0.30, 0.35 y 0.40 significa altos contenidos de MoO₃ en los catalizadores.

En la Figura 6, se ilustra una secuencia del procedimiento de impregnación de los metales en la superficie de la SBA-16 (soporte).

Cuadro 2. Relaciones y porcentajes de CoO y MoO₃ en peso de los catalizadores de CoMo.

Catalizador	Por ciento CoO (%en peso)	Por ciento MoO ₃ (%en peso)	Relación atómica (Co/Mo)
CoMo (0.30)/SBA-16	3.8	24.4	0.30
CoMo (0.35)/SBA-16	3.8	20.9	0.35
CoMo (0.40)/SBA-16	3.8	18.3	0.40
CoMo (0.50)/SBA-16	3.8	14.6	0.50
CoMo (0.75)/SBA-16	3.8	9.7	0.75
CoMo (1.0)/SBA-16	3.8	7.3	1.0



Figura 6. Procedimiento de la impregnación de Co y Mo para los catalizadores.

V.2.4. Metodología experimental para la preparación de catalizadores trimetálicos.

La incorporación del precursor del tungsteno se realizó directamente en la superficie de los catalizadores de CoO-MoO₃(0.5)/SBA-16 y CoO-MoO₃(0.75)/SBA-16. En donde los metales activos son tungsteno y molibdeno y cobalto como promotor. La adición del segundo metal activo (W) se efectuó impregnando en la superficie de los catalizadores de CoO-MoO₃ ya mencionados una solución de metatungstato de amonio hidratado (MTA, Aldrich, 99%) como fuente de WO₃. el porcentaje en peso de WO₃ para ambos catalizadores fue de 2.5. En este caso el MoO₃ continua siendo la especie activa en los catalizadores, sin embargo tanto el CoO como el WO₃ actúan ambos como promotores de la reacción de hidrodesulfurización.

En el Cuadro 3 se presenta un resumen de la nomenclatura de los catalizadores trimetálicos de los porcentajes en peso de CoO, MoO₃ y WO₃ en los diferentes catalizadores y en la Figura 7 muestra una secuencia del procedimiento de impregnación del tungsteno en ambos catalizadores.

Cuadro 3. Porcentajes de CoO, MoO₃ y WO₃ en peso de los catalizadores de WCoMo.

Catalizador	Porcentaje CoO (%en peso)	Porcentaje MoO₃ (%en peso)	Porcentaje WO₃ (%en peso)	Relación atómica (Co/Mo)
WCoMo(0.50)/SBA-16	3.8	14.6	2.5	0.50
WCoMo(0.75)/SBA-16	3.8	9.7	2.5	0.75

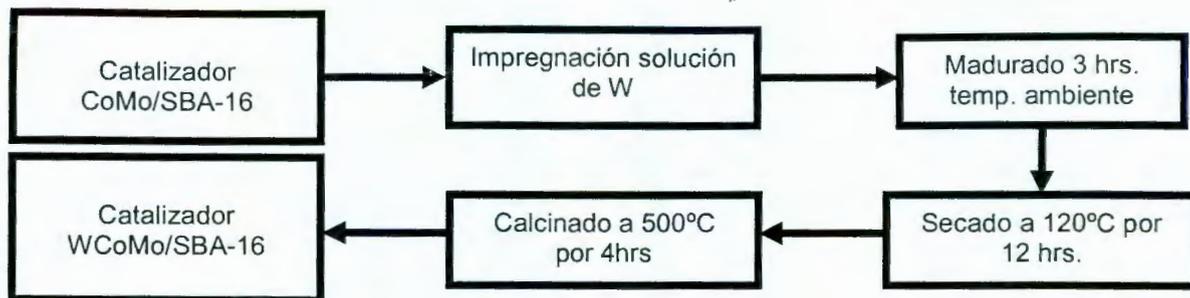


Figura 7. Procedimiento de la impregnación de W para los catalizadores.

V.2.5. Caracterización superficial de los catalizadores en su forma de óxidos.

Con el propósito de analizar las características superficiales de los catalizadores, en su forma de óxidos, la morfología superficial de los materiales y la naturaleza de las diferentes especies superficiales, los catalizadores se sometieron a algunos métodos de caracterización:

- Propiedades texturales

De igual manera que con el soporte, los catalizadores preparados, CoMo(X)/SBA-16 y WCoMo(X)/SBA-16, se caracterizaron en cuanto a sus propiedades texturales, con el fin de determinar el área superficial, diámetro y volumen de poro promedios de los catalizadores (tanto de CoMo como de WCoMo). El equipo empleado para determinar las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los catalizadores fue el mismo que en el caso del soporte, al igual que el procedimiento ejecutado y las aplicaciones de las técnicas para determinar las áreas superficiales (S_{BET}) y las distribuciones de los tamaños de poro (BJH).

- Difracción de rayos-X (DR-X)

Para conocer el grado de cristalinidad y las fases presentes (especies de W, Co y Mo) en los catalizadores se utilizó difracción de rayos X (Ulrike y Schüth, 1999) para identificar las especies de cobalto y molibdeno en los catalizadores empleándose el mismo difractómetro que en la determinación del soporte, en el mismo rango de 1° a 80° de 2θ .

- Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)

La espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) proporciona información acerca de las vibraciones de los tipos de enlaces químicos presentes en los catalizadores. Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo Broker Vector 33, en el rango de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Previo a la determinación se diluyeron las muestras con bromuro de potasio (KBr) para realizar el análisis por medio de pastillas delgadas.

- Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) en el rango UV-Vis

La reflectancia difusa en el rango de ultravioleta visible (UV-Vis) da información sobre la simetría y transiciones electrónicas de los óxidos de los metales soportados. Los espectros de DRS en el rango UV-Vis de los catalizadores se determinaron desde 200 hasta 800nm a temperatura ambiente, empleando un espectrofotómetro UV-Vis VARIAN CARY 5E equipado con una esfera de integración. El soporte SBA-16 se empleo como línea de referencia en cada catalizador.

- Espectroscopia de Dispersión de Láser Raman (LRS) en microRaman

La espectroscopia por microRaman se utilizó para identificar principalmente tipos de especies superficiales de molibdeno en los catalizadores. Se empleó un mircoespectrometro Raman modelo Labram, marca Dilor, equipado con láser He-Ne que emite una frecuencia de 632.8 nm con una potencia de 15 mW con una resolución espectral de ± 1 . Las mediciones fueron realizadas en objetivo de 50X a 20 °C.

V.2.6. Sulfurización de los óxidos de los metales soportados.

La sulfurización es el proceso mediante el cual los catalizadores se convierten a su forma activa (sulfurada). La Figura 8 muestra las reacciones de la sulfurización de

los metales activos. La sulfurización se llevó a cabo en un reactor tubular de cuarzo que se coloca en el interior de un horno eléctrico y el catalizador se coloca a su vez en el interior del reactor tubular. La reacción de sulfurización se lleva a cabo haciendo pasar sobre el catalizador una mezcla gaseosa de H₂S/H₂ (Linde, UAP)(15% en volumen de H₂S) a un flujo de 20ml/min. La temperatura de sulfurización fue de 400°C, por 4 horas a presión atmosférica.

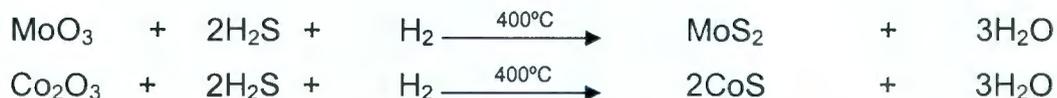


Figura 8. Reacciones de la sulfurización de los metales activos.

V.2.7. Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores.

Para la determinación de las propiedades catalíticas, actividad y selectividad de los diferentes catalizadores, se utilizó como reacción modelo la hidrodesulfurización (HDS) del dibenzotiofeno (DBT). La molécula de DBT es uno de los compuestos que contienen azufre más representativo en el combustible de transporte diesel. Esta molécula, a diferencia del benzotiofeno (que se encuentra tanto en la gasolina como en el diesel) y del tiofeno (que se encuentra en la gasolina), se considera una molécula de mayor tamaño, más voluminosa, en donde además, el azufre se encuentra muy estable (entre dos anillos bencénicos).

Por lo que la eliminación del azufre de la molécula del DBT, mediante la reacción de HDS, es un paso difícil de lograr. Entonces, la HDS del DBT es una reacción muy adecuada para evaluar el poder de la desulfurización de nuestros catalizadores. Además esta reacción pondrá de manifiesto la utilidad del material mesoporoso del soporte (la SBA-16) en la eficiencia de los catalizadores, en cuanto a que, al ser mesoporoso permitirá una rápida difusión de las moléculas de DBT al interior de los poros donde se encuentran los sitios activos. En la Figura 9 se muestran las etapas conocidas en la HDS del DBT (Houalla y col, 1980). Donde:

DBT: dibenzotiofeno; THDBT: 1,2,3,4-tetrahidrobenzotiofeno; HHDBT: 1,2,3,4,5,6-hexahidrobenzotiofeno; BF: bifenilo; CHB: ciclohexilobenceno; BCH: biciclohexilo.

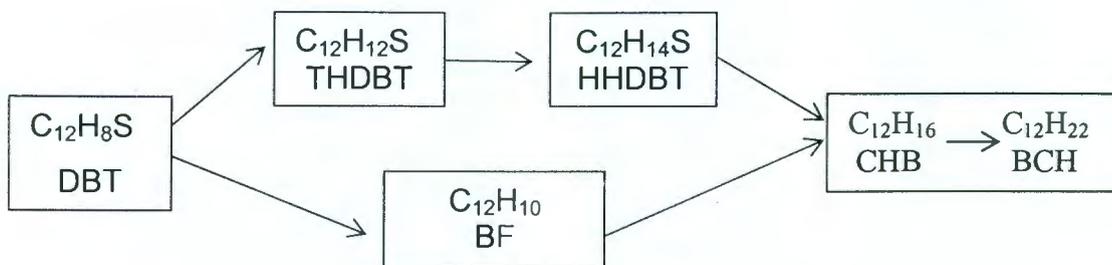


Figura 9. Etapas conocidas en la HDS de DBT

Las mediciones de la actividad y selectividad catalíticas se llevaron a cabo en un reactor por lotes "Parr Instruments" modelo 4522 de acero inoxidable de 300ml. Este reactor está equipado con mantilla de calentamiento, válvula de alimentación de gas, válvula de toma de muestra líquida, control indicador de temperatura, control indicador de presión y agitación magnética. El reactor se cargó primeramente con una solución de dibenzotiofeno al 5% en volumen de DBT (DBT, Aldrich, 98%), el cual se encontraba disuelto en decalinas (cis y trans) y posteriormente se adicionó 1 gramo del catalizador sulfurado (CoMo(X)/SBA-16 o WCoMo(X)/SBA-16), en atmósfera inerte constante. Posteriormente el reactor se presurizó a 3.1 MPa (30.6 atm) con hidrógeno (H₂, Linde, Ultra Alta Pureza) y se calentó hasta 623 K. La reacción se lleva a cabo a esta temperatura durante 5 horas bajo agitación vigorosa.

Para seguir el avance de la reacción (la conversión de DBT), se tomaron muestras de los productos de la reacción cada 30 minutos y se analizaron por cromatografía de gases. Para esto, se empleó un cromatógrafo de gases Auto-System XL Perkin Elmer con una columna OV-17 al 3% sobre Cromosorb WaW 80/100, con una longitud de 9 pies y 1/8" de diámetro, de acero inoxidable. El programa del análisis térmico inició a la temperatura de 130°C manteniéndose por 3 minutos, después se incrementó a una rapidez de 20°C/min hasta 280°C continuándose por otros 3 minutos.

V.2.8. Determinación de la velocidad de la reacción.

De las concentraciones determinadas conforme al avance de la reacción de hidrodesulfurización (HDS) del dibenzotiofeno (DBT) podemos obtener la constante de rapidez de la reacción.

Las concentraciones de DBT al tiempo cero ($[A]_0$), inicio de la reacción, y a diferentes tiempos t ($[A]_t$) de acuerdo al avance de la reacción $\text{DBT} + \text{H}_2 \rightarrow \text{PRODUCTOS}$ nos ayudan a determinar la constante de rapidez de reacción para cada uno de los catalizadores, de acuerdo a su correlación lineal de la gráfica del logaritmo natural de la concentración contra el tiempo, es decir, $\ln [A]_t / [A]_0 - \text{vs} - t$ (Masel, 2001).

Verificando que la linealidad sea aceptable, (factor de correlación mayor a 0.99) de la gráfica se obtiene $\ln [A]_t = \ln [A]_0 + Kt$. La pendiente calculada en esta recta corresponde al valor de la constante de rapidez de la reacción (K), en horas a la menos uno (h^{-1}). Lo anterior permite demostrar que la reacción pertenece a una de seudoprimer orden, ya que la concentración de uno de los reactivos (hidrógeno) permanece constante debido a que se encuentra en exceso durante el curso de la reacción. Con el propósito de expresar K en unidades de mol de reactivo (BDT) consumidos por unidad de tiempo (s^{-1}), es decir, mol DBT/s, se realiza la siguiente conversión de unidades, tal como se muestra en la Figura 10.

$$K_{\text{catalizador}} = (\text{Pendiente de la recta } \text{h}^{-1})(\text{PM}_{\text{DBT}} \text{ g/mL})(m_{\text{DBT}})(1\text{h}/3600\text{s})$$

$$\begin{aligned} K_{\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3} &= (\text{Valor } K_{\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3} \text{ h}^{-1})(\text{g mol DBT})(6.6\text{g})(1\text{h}/3600\text{s}) \\ &= 1 \times 10^{-5} \text{ mol DBT/s} \end{aligned}$$

Figura 10. Conversión de unidades de la constante de rapidez de reacción.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan y se discuten los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica del soporte y catalizadores, así como de las propiedades catalíticas de los diferentes catalizadores.

VI.1. Caracterización superficial del soporte catalítico SBA-16.

VI.1.1. Propiedades texturales

La adsorción física de N_2 , que permite determinar la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, es el método más adecuado para caracterizar a los materiales mesoporosos, en cuanto a sus propiedades texturales. Este método proporciona información acerca del área superficial específica, del diámetro promedio de poro y del volumen promedios de poros. Las mediciones son dadas de manera directa por el equipo donde los métodos de BJH y el modelo de Kelvin ya están programados.

La Figura 11 muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del material mesoporoso SBA-16. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Sing y col., 1985) esta isoterma corresponde a la tipo IV con una curva de histéresis del tipo H1. Este resultado es típico de un material mesoporoso con un arreglo cúbico de poros. Esta curva de histéresis de adsorción-desorción es muy común para la SBA-16 y es característica para poros del tipo cuello de botella (Ravikovitch y Neimark, 2002)(Van Der Voort y col, 2002)(Kim y col., 2004)(Klimova y col., 2004).

La Figura 12 muestra la distribución del diámetro de poro del soporte SBA-16, utilizando los datos de la rama de adsorción de la isoterma la adsorción-desorción de nitrógeno por el método BJH.

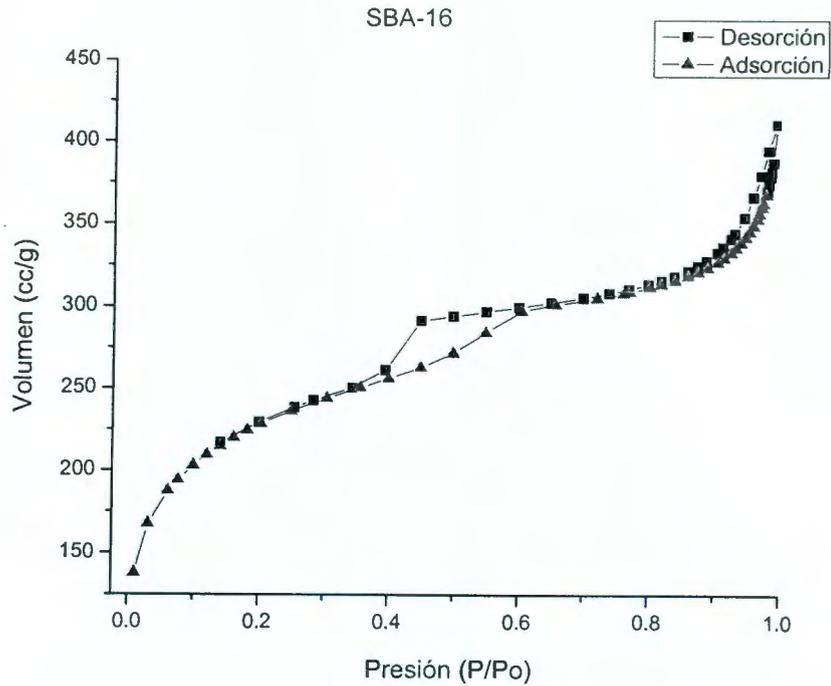


Figura 11. Isothermas de adsorción – desorción de N₂ de la SBA-16.

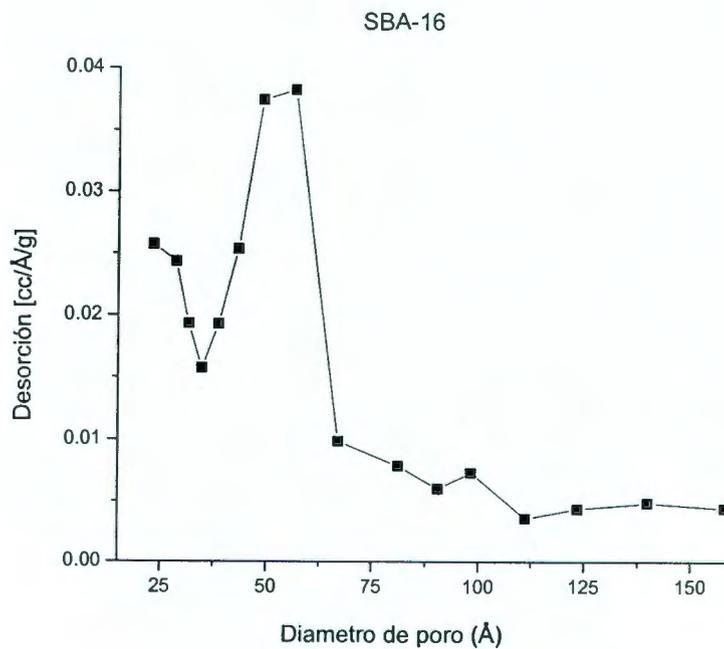


Figura 12. Grafica del diámetro de poro del material SBA-16.

La distribución del tamaño de poro muestra una distribución uniforme de los mesoporos distribuidos alrededor de un diámetro promedio de 45 Å para la SBA-16. El Cuadro 4 muestra un resumen del área superficial y las propiedades texturales obtenidas para el soporte.

Cuadro 4. Propiedades texturales del soporte SBA-16.

Área superficial m ² /g	Diámetro de poro Å	Volumen de poro cm ³ /g
670.7	50.4	0.8406

VI.1.2. Difracción de Rayos-X

Uno de los principales métodos de caracterización de los materiales mesoporosos es la difracción de rayos-X en polvo. La Figura 13 muestra el patrón de difracción de rayos-X de la SBA-16 calcinada. Este patrón de difracción muestra una reflexión muy intensa a bajos ángulos en 2θ de 1.1° y una reflexión muy débil también a bajos ángulos en 2θ de 1.42° . Este patrón de difracción es típico de la estructura de arreglo cúbico de poros de la SBA-16 y que corresponde con los resultados reportados en la literatura (Zhao y col, 1998)(Van Der Voort y col., 2002)(Flodström y col., 2004)(Kim y col., 2004)(Klimova y col., 2004).

Con lo que respecta a altos ángulos en 2θ de 10° a 80° , el difractograma de la SBA-16 presenta un comportamiento amorfo de la sílice (SiO_2), que esta de acuerdo con las condiciones de síntesis y del tratamiento térmico en la calcinación de la SBA-16.

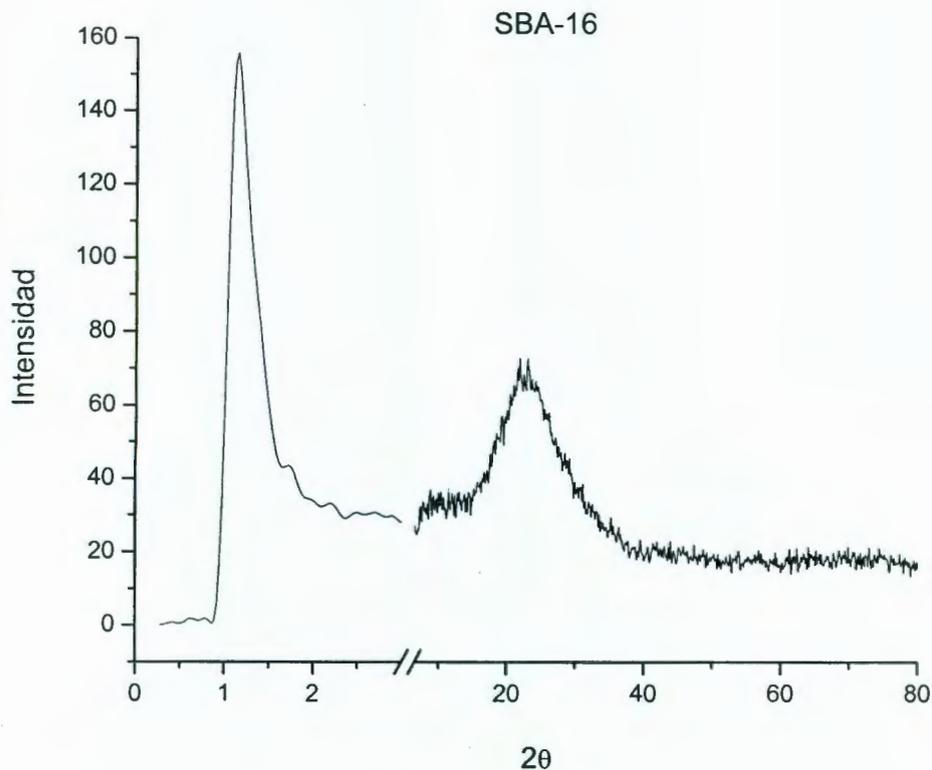


Figura 13. Difractograma de Rayos-X del soporte SBA-16.

VI.1.3. Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), es una técnica de caracterización vibracional que permitió conocer las diferentes vibraciones correspondientes a los diferentes tipos de enlaces existentes en el soporte SBA-16.

La Figura 14 muestra el espectro de infrarrojo del soporte SBA-16 calcinado, donde se observa un espectro típico de la sílice (SiO_2). Las bandas a 811 y 1087 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones simétricas y antisimétricas del enlace Si-O-Si. La banda a 463 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de torsión del enlace Si-O-Si. La banda a 967 cm^{-1} corresponde a la vibración del grupo silanol ($-\text{OH}$) del enlace Si-OH. La banda a 1635 cm^{-1} corresponde al H_2O libre. Finalmente la banda ancha e

intensa centrada en 3442 cm^{-1} se asigna a la sobreposición de las vibraciones correspondientes tanto al H_2O físicamente adsorbida como a los grupos silanoles. Estas asignaciones se realizan en base a lo reportado en la literatura (Oréfice y Vasconcelos, 1997)(Dutoit y col., 1996)(Chan y Chu, 2001).

Además, en el espectro de la Figura 14 no se observan las bandas características de las vibraciones de los enlaces del surfactante (Sellinger y col., 1998)(Mollar y col., 1999)(Kostova y col., 2001), lo que pone de manifiesto que el surfactante se ha eliminado completamente y en consecuencia solo se observan las vibraciones típicas de los enlaces presentes en la sílice mesoporosa, SBA-16. En otras palabras, la SBA-16 se encuentra libre de surfactante.

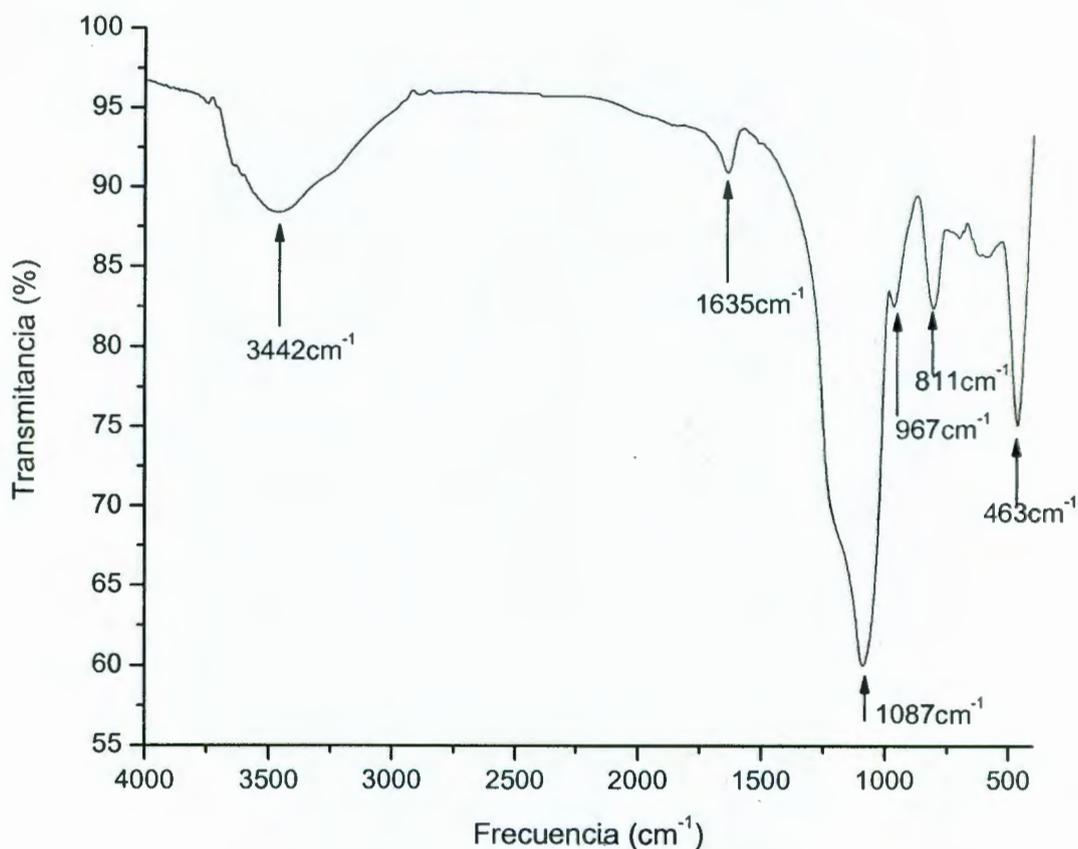


Figura 14. Espectro IR de la sílice mesoporosa SBA-16.

VI.2. Caracterización superficial de los catalizadores de CoMo y WCoMo

VI.2.1. Propiedades texturales

VI.2.1.1. Catalizadores Bimetálicos (Co-Mo)

La Figura 15 muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores bimetalicos de CoMo soportados en SBA-16, en su estado calcinado.

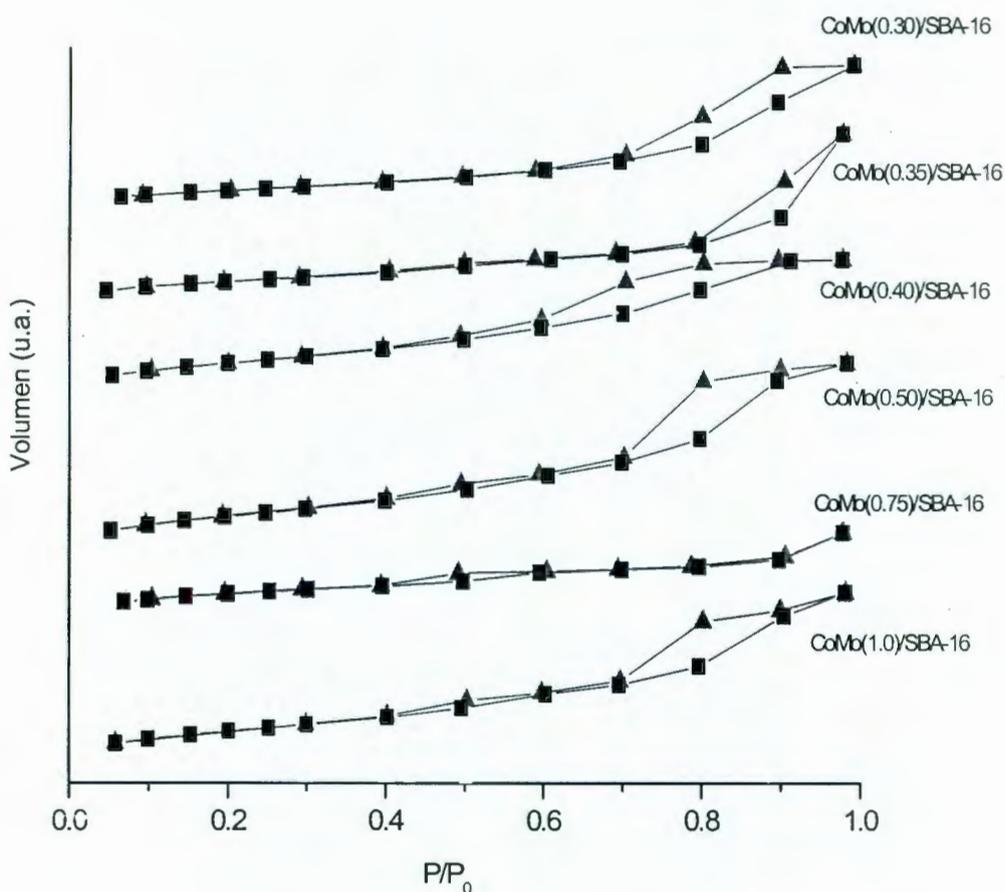


Figura 15. Isothermas de adsorción – desorción de N_2 de los catalizadores de $CoMo(X)/SBA-16$.

Todos los catalizadores presentan las típicas isothermas del tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Sing y col., 1985). Las isothermas de los catalizadores muestran claramente una disminución muy importante de la curva de histéresis que presentaba el soporte puro de SBA-16 en el rango de presiones parciales de P/P_0 de 0.40 a 0.70.

Esto puede indicar que la incorporación de los metales activos se ha llevado a cabo en el interior de los mesoporos de la SBA-16, es decir, en la mesoporosidad de la red.

Además, en las isothermas en la Figura 15 se observa una curva de histéresis amplia a altas presiones parciales ($P/P_0 > 0.7$), que no se presenta en el soporte SBA-16. La presencia de esta curva de histéresis en los catalizadores indica la generación de una mesoporosidad adicional que se debe a una mesoporosidad textural o mesoporosidad interparticular. La presencia de estas dos curvas de histéresis a presiones parciales en el rango de P/P_0 de 0.4 a 0.7 y a altas presiones ($P/P_0 > 0.7$) se va a reflejar muy probablemente en una distribución bimodal en el diámetro de poro.

En consecuencia, se puede afirmar que la incorporación de los metales activos de cobalto y molibdeno en el soporte de SBA-16 provoca el desarrollo de mesoporosidad textural, como así lo demuestran las isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno a altas presiones parciales ($P/P_0 > 0.7$). Solo el catalizador de CoMo(0.75)/SBA-16 no presenta mesoporosidad textural, es decir, no presenta la curva de histéresis a altas presiones parciales ($P/P_0 > 0.7$). Sin embargo, presenta la curva de histéresis en el rango de presiones parciales de 0.4 a 0.6 que muy probablemente se verá reflejado en una distribución unimodal en el diámetro de poro.

El catalizador de CoMo(0.35)/SBA-16 solo presenta mesoporosidad textural, ya que presenta una curva de histéresis a altas presiones, P/P_0 de 0.8 a 1.0, lo que dará

como resultado una distribución unimodal, como en el caso del catalizador de CoMo(0.75)/SBA-16 en el diámetro de poro.

Cabe mencionar que el catalizador de CoMo(0.40)/SBA-16, presenta una curva de histéresis en el rango de altas presiones parciales de 0.6 a 0.90, lo cual es diferente a la que presentan los demás catalizadores en el rango de 0.6 a 1.0, y que se reflejará en una menor distribución en el diámetro de poro. En la Figura 16 se muestran las distribuciones de diámetro de poro para los catalizadores bimetalícos de cobalto y molibdeno soportados en SBA-16.

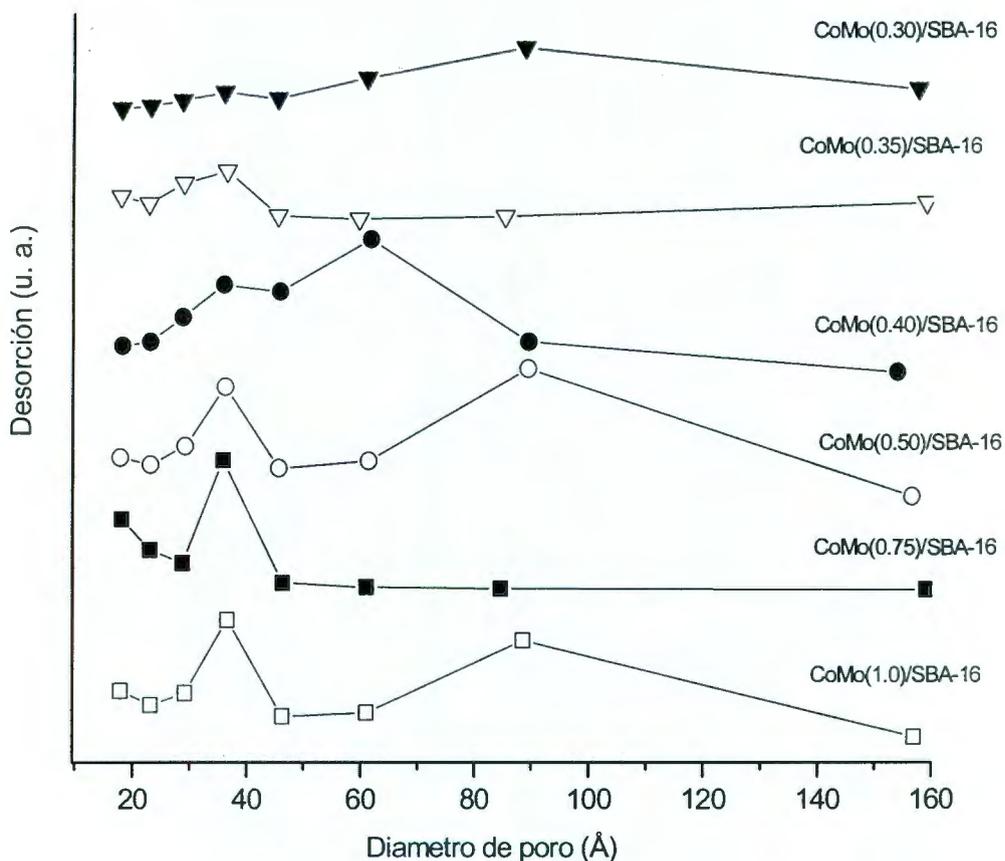


Figura 16. Distribución tamaño de poro de los catalizadores CoMo(X)/SBA-16.

Como era de esperarse, de acuerdo a los resultados de las isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno de los catalizadores, se observa una distribución bimodal en el tamaño de poro. Esta distribución es más uniforme para el caso de diámetro de poro pequeños entre 30 y 50 Å, que corresponden exactamente con la primera curva de histéresis a presiones parciales (P/P_0) de 0.4 a 0.6, y es más amplia para valores altos de diámetro de poro, mayor de 50 Å, que también coincide perfectamente con la segunda curva de histéresis a altas presiones ($P/P_0 > 0.7$).

También se esperaba que los catalizadores de CoMo(0.75)/SBA-16 y CoMo(0.35)/SBA-16 presentaran una distribución unimodal en el diámetro de poro, como lo hicieron, siendo esta distribución un poco más amplia para el catalizador de CoMo(0.35)/SBA-16. Además, el catalizador de CoMo(0.40)/SBA-16, presente una distribución no tan amplia en el diámetro de poro en comparación con los demás catalizadores, a excepción de los catalizadores de CoMo(0.75)/SBA-16 y CoMo(0.35)/SBA-16.

En el Cuadro 5 se presenta un resumen del área superficial específica (S_{BET}), de los diámetros promedios de poro y de los volúmenes promedio de poro. Se ve claramente, que el área superficial y el diámetro promedio de poro del soporte SBA-16 disminuyen marcadamente después de la impregnación de los metales activos de cobalto y molibdeno. Esto se puede atribuir a un bloqueo de los mesoporos, provocado por la formación de las nanopartículas de los óxidos de cobalto y molibdeno en el interior de los mesoporos del soporte de SBA-16. Esta disminución en el área superficial es más marcada con la disminución en la relación atómica de Co/Mo, o en otras palabras, con el incremento en el contenido de molibdeno en los catalizadores. El catalizador de CoMo(0.50)/SBA-16 es el que presenta la más alta área superficial.

Cuadro 5. Propiedades texturales de los catalizadores de CoMo.

Catalizador	Área superficial m ² /g	Diámetro de poro Å	Volumen de poro cm ³ /g
CoMo(1.0)/SBA-16	449.7	57.69	0.648
CoMo(0.75)/SBA-16	396.8	38.29	0.379
CoMo(0.50)/SBA-16	459.6	60.84	0.698
CoMo(0.40)/SBA-16	362.2	54.45	0.493
CoMo(0.35)/SBA-16	254.1	93.38	0.593
CoMo(0.30)/SBA-16	223.9	91.05	0.509

VI.2.1.2. Catalizadores Trimetálicos (W-Co-Mo)

En la Figura 17 podemos observar, que de igual manera que en caso de los catalizadores de Co-Mo, los catalizadores trimetálicos presentan las típicas isotermas del tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Sing y col., 1985). Estas dos isotermas muestran una disminución muy importante de la curva de histéresis en el rango de presiones parciales de P/P_0 de 0.40 a 0.70 y como en el caso de los catalizadores bimetálicos, esto indica de igual manera que la incorporación de los metales activos se ha llevado a cabo en la mesoporosidad de red del soporte SBA-16.

Volvemos a observar en la Figura 17 una curva de histéresis amplia a altas presiones parciales ($P/P_0 > 0.7$), indicando la generación de mesoporosidad adicional que se debe a la mesoporosidad textural o mesoporosidad interpartícula. De igual manera que en los catalizadores anteriores, la presencia de estas dos curvas de histéresis a presiones parciales en el rango de P/P_0 de 0.4 a 0.7 y a altas presiones ($P/P_0 > 0.7$) se va a reflejar en una distribución bimodal en el diámetro de poro.

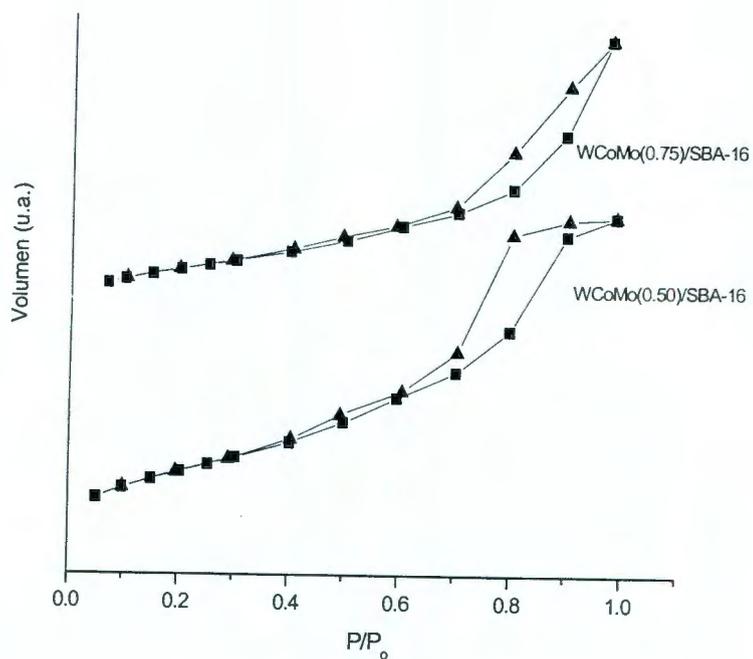


Figura 17. Isothermas de adsorción – desorción de N_2 de los catalizadores de $WCoMo(X)/SBA-16$.

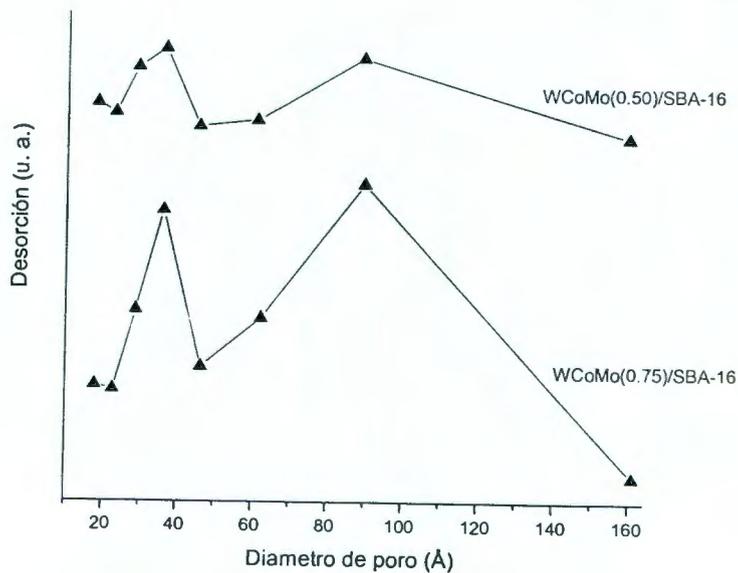


Figura 18. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores $WCoMo(X)/SBA-16$.

De acuerdo a los resultados de las isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno de los catalizadores, concuerda una distribución bimodal en el tamaño de poro, como se observa en la Figura 18. Esta distribución es más uniforme para el caso de diámetros de poro pequeños entre 30 y 50Å, que corresponden exactamente con la primera curva de histéresis a presiones parciales (P/P_0) de 0.4 a 0.6, y es más amplia para valores altos de diámetro de poro, mayor de 50Å, que también coincide perfectamente con la segunda curva de histéresis a altas presiones ($P/P_0 > 0.7$).

Cuadro 6. Propiedades texturales de los catalizadores de WCoMo.

Catalizador	Área superficial m ² /g	Diámetro de poro Å	Volumen de poro cm ³ /g
WCoMo(0.75)/SBA-16	475.1	60.43	0.717
WCoMo(0.50)/SBA-16	334.8	72.8	0.609

VI.2.2. Difracción de Rayos-X (DRX)

VI.2.2.1. Catalizadores Bimetálicos (Co-Mo)

La Figura 19 muestra los patrones de difracción de rayos-X en polvo de los catalizadores bimetálicos (CoMo(X)/SBA-16) en su estado calcinado, para bajos y altos ángulos.

Los catalizadores de CoMo(1.0)/SBA-16 y CoMo(0.35)/SBA-16 muestran reflexión intensa a bajos ángulos de 2θ de 0.66° . Estos patrones son típicos de las estructuras SBA-16, con un arreglo cúbico de poros (Zhao y col., 1998)(van Der Voort y col., 2002)(Foldström y col., 2004)(Klimova y col., 2004), lo que indica que la estructura cúbica mesoporosa de la SBA-16 no ha sido dañada de manera

importante con la impregnación de los metales activos. En este sentido, la incorporación de los metales activos dentro de los mesoporosos provoca un ligero corrimiento de la reflexión intensa que se encontraba en 2θ de 0.66° en el soporte SBA-16 a ángulos ligeramente más altos en 2θ de 0.70° en los catalizadores, debido al llenado de los poros.

Sin embargo, los catalizadores de CoMo(0.75)/SBA-16 y CoMo(0.50)/SBA-16 no muestran la reflexión intensa a bajos ángulos 2θ de 0.66° , lo que indica que la estructura cúbica mesoporosa de la SBA-16 ha sido dañada de manera importante con la impregnación de los metales activos en esas relaciones atómicas de Co/Mo de 0.75 y 0.50. Muy probablemente, lo que sucede es que la SBA-16 pasa a ser una sílice mesoporosa desordenada, debido a la presencia de una reflexión amplia e intensa a bajos ángulos 2θ de 1.25° .

A altos ángulos en 2θ de 10 a 80° , se observa un comportamiento amorfo de la sílice, tal y como era de esperarse. Sin embargo, en todos los catalizadores (con excepción del CoMo(1.0)/SBA-16), se presenta una reflexión ancha y débil en 2θ de 26.5° , que de acuerdo con la literatura (Cauzzi y col., 1999)(Venecia y col., 2000), se asigna a los cristalitas de la fase β -CoMoO₄. En este tipo de difractograma en el cual se presenta una reflexión muy débil y ancha es una prueba de que la fase β -CoMoO₄ se encuentra formando cristalitas demasiado pequeños como para ser detectados por DRX. Este estudio indica que las especies activas de CoO y MoO₃ se encuentran altamente dispersas en la superficie de la SBA-16 y es independiente de si la estructura cúbica se dañó o no.

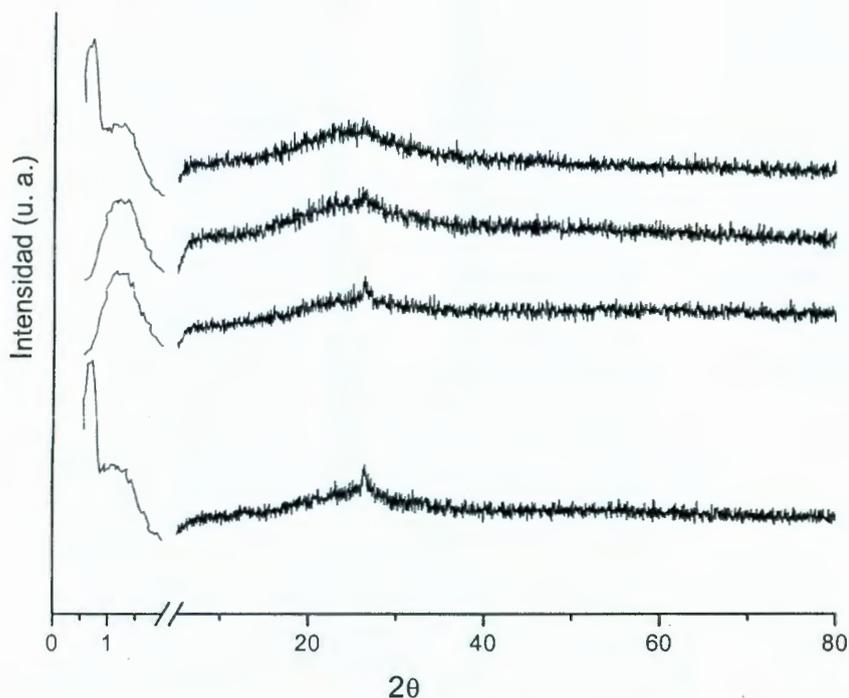


Figura 19. Difracción de Rayos X de los catalizadores de CoMo(X)/SBA-16.

VI.2.2.2 Catalizadores Trimetalicos (W-Co-Mo)

En el caso de los catalizadores de WCoMo(X)/SBA-16, se observa claramente en la Figura 20 en el espectro de DRX, una intensa reflexión a bajos ángulos de 2θ de 1.25 indicando que la estructura cúbica mesoporosa de la SBA-16 se mantuvo después de la impregnación de los metales activos. Sin embargo la incorporación de los metales activos dentro de los mesoporos provocó el mismo ligero corrimiento de la reflexión intensa que en los bimetalicos, donde la reflexión que se encontraba en 2θ de 0.66° en el soporte SBA-16, se encuentra a ángulos ligeramente más altos en 2θ de 0.70° en los catalizadores.

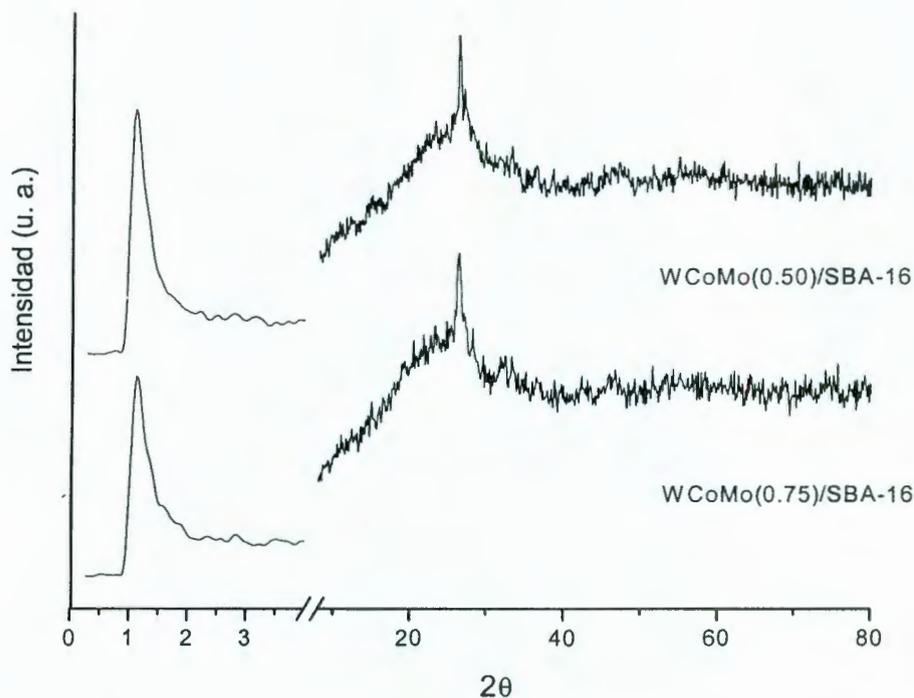


Figura 20. Espectro de Difracción de Rayos-X de los catalizadores de WCoMo(0.5)/SBA-16 Y WCoMo(0.75)/SBA-16.

De la misma manera que para los catalizadores de Co-Mo, a altos ángulos en 2θ de 10 a 80° , se observa el comportamiento amorfo esperado de la sílice. Sin embargo, en ambos catalizadores se presenta una reflexión en 2θ de 27.5° , que como ya se mencionó, se asigna a los cristalitas de la fase β -CoMoO₄. En este difractograma la reflexión es más intensa que en el caso de los bimetalicos, prueba que la fase β -CoMoO₄ se encuentra formando cristales grandes, fácil de detectar por DR-X. Para el caso de los catalizadores de WCoMo(0.5)/SBA-16 y WCoMo(0.75)/SBA-16, la DRX indica que las especies activas de CoO y MoO₃ se encuentran altamente dispersas en la superficie de la SBA-16.

VI.2.3. Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR).

VI.2.3.1. Catalizadores Bimetálicos (Co-Mo)

La Figura 21 muestra los espectros de infrarrojo de los catalizadores bimetálicos (CoMo(X)/SBA-16) calcinados. En los espectros se pueden observar las bandas características de la sílice con algunos cambios tanto en la forma como en la posición de las bandas, así como la aparición de algunos hombros en el rango de 500 a 1250 cm^{-1} , en comparación con el espectro del soporte puro de SBA-16.

De acuerdo con Skupinski y Maleza (2002), el hombro a 958 cm^{-1} presente en los espectros de los catalizadores se asigna a las estructuras de polimolibdatos superficiales. Debido a las condiciones en que se realizan las determinaciones de los espectros de infrarrojo, no es posible asignar a cada uno de los hombros que se presentan en el rango de 500 a 811 cm^{-1} los diferentes tipos de especies presentes en los catalizadores. La banda a 820 cm^{-1} que se asigna al MoO_2 de bulto, se traslapa con la banda de la sílice a 811 cm^{-1} , lo que hace difícil su identificación.

Podemos afirmar que los cambios presentados en los espectros de los catalizadores indican la presencia de diferentes tipos de interacciones superficiales entre las especies de cobalto y molibdeno y el soporte, dando lugar a la formación de diferentes especies superficiales.

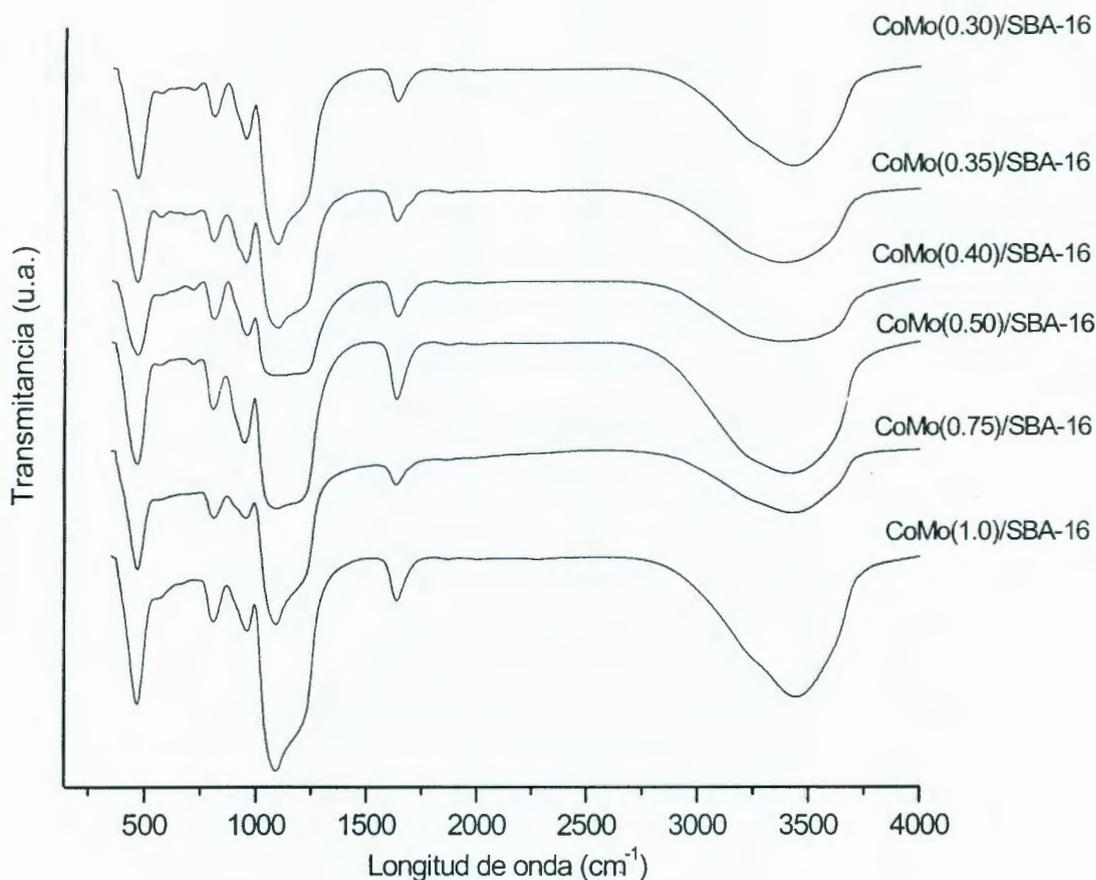


Figura 21. Espectros de IR de los catalizadores bimetálicos de Co y Mo.

VI.2.3.2. Catalizadores Trimetálicos (W-Co-Mo)

Los espectros de IR de los catalizadores de WCoMo(0.50)/SBA-16 y WCoMo(0.75)/SBA-16 se muestran en la Figura 22. Las banda observadas de la sílice en ambos catalizadores presentan los cambios observados en forma y posición de bandas, que los catalizadores de CoMo(X)/SBA-16, con respecto al espectro del soporte SBA-16. De igual manera, se observan algunos hombros entre 500 y 1250 cm^{-1} , que no se presentaron en el espectro del soporte. Como ya se había mencionado, estos cambio son dados a la interacción entre las especies de

Co y Mo y el soporte formando diferentes especies superficiales, en este caso la interacción con W también se ve involucrada en estos cambios.

En el espectro observamos el hombro a 958 cm^{-1} asignado a las estructuras de polimolibdatos superficiales. Aunque se aprecian varios hombros en el rango de 500 a 820 cm^{-1} en los espectros de FT-IR, no es posible asignar las estructuras para cada uno de ellos, debido a las condiciones en las que se realiza el análisis.

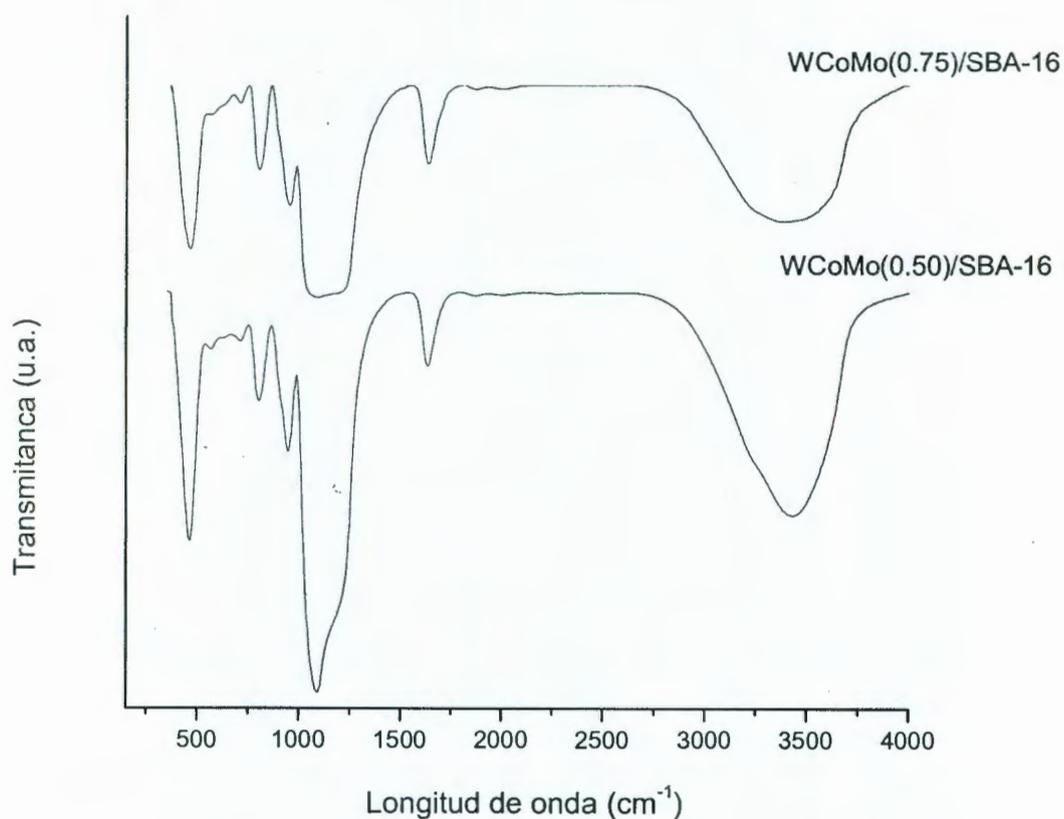


Figura 22. Espectros de IR de los catalizadores trimetálicos de Co y Mo.

VI.2.4. Espectroscopia de Láser Raman (LRS) en microRaman.

VI.2.4.1. Catalizadores Bimetálicos (Co-Mo)

Los espectros de Raman de los catalizadores bimetalicos (Co-Mo) en su forma de óxidos, se presentan en la Figura 23.

Los catalizadores con relaciones atómicas de Co/Mo de 0.75, 0.50, 0.40 y 0.35, presentan espectros de microRaman que son muy similares entre si. Los cuatro espectros muestran un pico principal alrededor de 946 cm^{-1} , el cual se asigna a la vibración simétrica del enlace Mo=O en forma de puente o en forma polimérica bidimensional de especies de óxido de molibdeno en coordinación octaédrica, y que corresponde al cúmulo (cluster) de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Se piensa que tales especies de molibdeno interaccionan débilmente con el soporte, resultando en una más alta actividad en la reacción de HDS (Kim y col., 1994)(Vuurman y Wachs, 1992)(Adachi y col., 1996)(Herrera y col., 2001)(Kunisada y col., 2004)(La Parola y col., 2002)(Choi y col., 2004).

Los catalizadores con las relaciones atómicas de Co/Mo de 0.40 y 0.35, presentan este pico con la más alta intensidad siendo ligeramente mayor para el de 0.35, lo que probablemente indique que en estos dos catalizadores existe una mayor cantidad de cúmulos de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$.

Los espectros de los cuatro catalizadores muestran un segundo pico débil y ancho alrededor de 820 cm^{-1} . Este pico se ha asignado a las vibraciones de los enlaces tipo puente de Mo-O-Mo presentes en el MoO_3 ortorrómbico. Se piensa que tales especies de molibdeno interaccionan más fuertemente con el soporte, dando como resultado una menor reductibilidad y en consecuencia en una menor actividad en la reacción de HDS (Seguin y col., 1995)(Choi y col., 2004)(Li y col., 2002)(Kunisada y col., 2004).

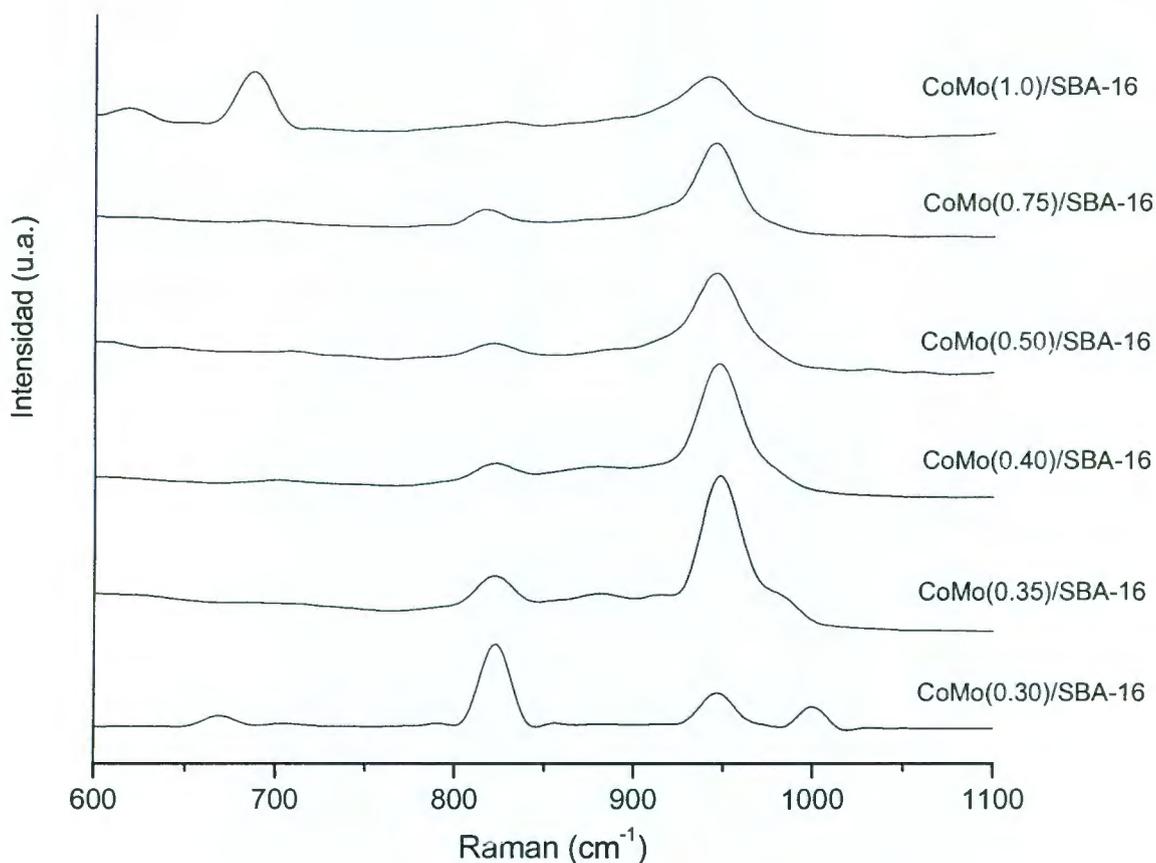


Figura 23. Espectros de microRaman de los catalizadores de CoMo(X)/SBA-16.

El catalizador con la relación atómica de Co/Mo de 0.35, presenta este pico con más alta intensidad, lo que probablemente indique que en este catalizador existe una mayor cantidad de MoO_3 ortorrómbico. Además, los espectros de los catalizadores con relaciones atómicas de Co/Mo de 0.75 y 0.35 muestran un hombro alrededor de 910cm^{-1} el cual es más intenso para el catalizador de 0.35. Este hombro se atribuye a especies de molibdeno coordinados tetraédricamente, las cuales son inactivas para la reacción de HDS (Kim y col., 1994)(Adachi y col., 1996)(Diaz y Bussell, 1993)(Kunisada y col., 2004). Sin embargo, la presencia de este hombro indica la existencia de especies de óxido de molibdeno en coordinación tetraédrica en muy pequeñas cantidades. Una pequeña contribución de las vibraciones de estiramiento del enlace Mo-O-Co en las especies de CoMoO_4

se observa alrededor de 880 cm^{-1} , que se muestra como pequeños hombros en los espectros de los cuatro catalizadores.

Estos resultados demuestran que las especies superficiales dominantes presentes en los cuatro catalizadores son especies de molibdeno coordinadas octaédricamente, tales como los cúmulos de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Por otro lado, el espectro Raman del catalizador con la relación atómica de Co/Mo de 1.0, muestra dos picos principales, uno alrededor de 680 cm^{-1} y el otro alrededor de 943 cm^{-1} . El pico a 680 cm^{-1} se asigna a las vibraciones del enlace Co-O-Co presentes en el Co_3O_4 , lo que era de esperarse ya que este catalizador contienen una alta relación de cobalto. Se piensa que estas especies de cobalto no son activas para la reacción de HDS.

El pico a 943 cm^{-1} como ya se mencionó anteriormente se asigna a especies de óxido de molibdeno coordinadas octaédricamente y que corresponden al cúmulo de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Tales especies de molibdeno se consideran activas para la reacción de HDS.

Finalmente el espectro Raman del catalizador con más baja relación atómica de Co/Mo de 0.30 muestra tres picos característicos alrededor de 668, 820 y 1000 cm^{-1} que corresponden al MoO_3 ortorrómbico. Los picos a 668 y 820 se asignan a enlaces tipo puente Mo-O-Mo y el pico a 1000 cm^{-1} al modo de estiramiento de los grupos terminales Mo=O, es decir, al MoO_3 en bulto (Seguin y col., 1995)(Choi y col., 2004)(Li y col., 2002)(Kunisada y col., 2004). Como ya hemos mencionado anteriormente, se piensa que tales especies de molibdeno presentan menor actividad en la reacción de HDS.

Sin embargo, este catalizador presenta un pico con buena intensidad alrededor de 946 cm^{-1} , que anteriormente se ha asignado a especies de óxido de molibdeno coordinado octaédricamente y que corresponden al cúmulo de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (Kim y col., 1994)(Vuurman y Wachs, 1992)(Adachi y col., 1996)(Herrera y col., 2001)(Kunisada

y col., 2004)(La Parola y col., 2002)(Choi y col., 2004). Esta es la especie de molibdeno que se considera catalíticamente activa en la reacción de HDS. La intensidad de este pico en este catalizador es comparable con la que se presenta en el catalizador con una relación atómica de Co/Mo de 0.50. También se observa que este catalizador (Co/Mo de 0.30) prácticamente no muestra la presencia de especies de óxido de molibdeno en coordinación octaédrica.

En resumen, se espera que los catalizadores con las relaciones atómicas de Co/Mo de 0.4, 0.35 y 0.30, presenten alta actividad en la reacción de HDS. Esto será vuelto a ver en la discusión de los resultados de actividad catalítica.

VI.2.4.2. Catalizadores Trimetálicos (W-Co-Mo)

En el espectro de microRaman presentado en la Figura 24 de los catalizadores de WCoMo(0.50)/SBA-16 y WCoMo(0.75)/SBA-16, se observa un pico intenso a aproximadamente 946 cm^{-1} , el cual es asignado a la vibración simétrica del enlace Mo=O en coordinación octaédrica, correspondiente a la especie de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (Kim y col., 1994)(Vuurman y Wachs, 1992)(Adachi y col., 1996)(Herrera y col., 2001)(Kunisada y col., 2004)(La Parola y col., 2002)(Choi y col., 2004). Este pico se presenta en mayor intensidad en el catalizador de WCoMo(0.50)/SBA-16, por lo que podemos suponer que este catalizador será más activo a la HDS que el de la relación 0.75 de Co/Mo, (WCoMo(0.75)/SBA-16).

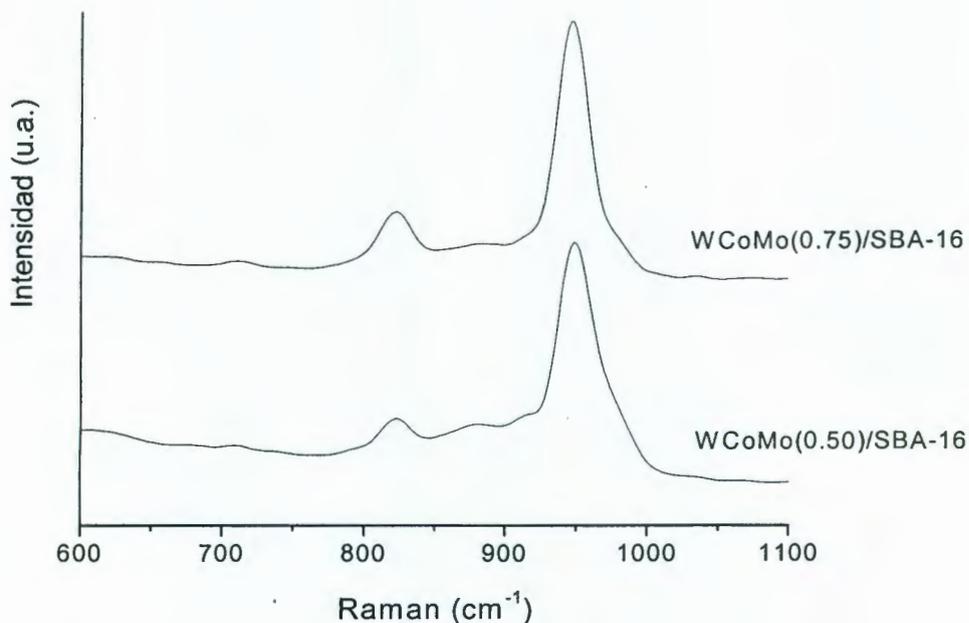


Figura 24. Espectro microRaman de los catalizadores de WCoMo(X)/SBA-16.

Ambos espectros presentan un pico cerca de los 820 cm^{-1} asignado a las vibraciones de los enlaces tipo puente de Mo-O-Mo presentes en el MoO_3 ortorrómbico (Choi y col., 2004)(Li y col., 2002), debido a la interacción más fuerte que tiene esta especie con el soporte estas especies muestran poca actividad catalítica para la HDS. En el catalizador de WCoMo(0.75)/SBA-16 no solo se observan menos especies de molibdeno activas a la HDS, sino que también hay más especies de MoO_3 con menor actividad catalítica, que evidentemente se verá reflejado en una baja conversión de DBT.

Se presenta un ligero hombro, mayormente visible en el catalizador de 0.5 en relación de Co/Mo, cerca de los 910 cm^{-1} , evidenciando la presencia de especies de molibdeno coordinadas tetraédricamente las cuales son inactivas a la reacción de HDS. De nuevo, como en el caso de los catalizadores bimetalicos, se tiene una pequeña contribución de las vibraciones de estiramiento del enlace Mo-O-Mo en especies de CoMoO_4 , que se observan en un hombro ancho centrado cerca de los 880 cm^{-1} , esto se observa para ambos catalizadores.

VI.2.5. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

En las Figuras 25A y 25B se presentan los espectros obtenidos de la espectroscopia de UltraVioleta-Visible (UV-Vis) entre los 200 y 800 nm de todos los catalizadores que fueron analizados por este método. Las especies de molibdeno se pueden identificar en la región UV del espectro, en el rango e 200 nm a 400 nm y las especies de cobalto se pueden observar en la región Vis del espectro en el rango de 500 nm a 800 nm.

Tanto los catalizadores trimetalicos como los bimetalicos muestran una banda ancha intensa entre los 300 y los 350 nm, centrada alrededor de los 320 nm, esta banda es asignada a la transferencia de carga ligante con el metal (LMCT) $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$, donde los iones de molibdeno están en coordinación octaédrica, siendo esta especie la dominante (Mo^{6+}).

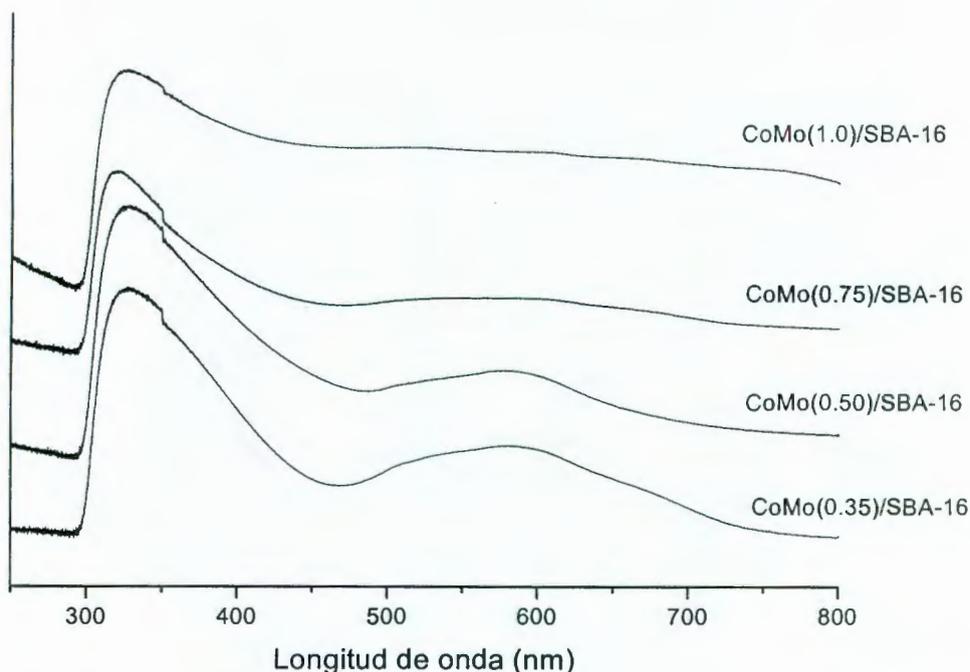


Figura 25A. Espectros UV-Vis de los catalizadores de CoMo(X)/SBA-16.

También se observa que los catalizadores de CoMo(0.35), CoMo(0.50), WCoMo(0.50) y WCoMo(0.75) soportados en SBA-16 muestran una banda ancha y débil desde 480 hasta 620 nm, centrado en 580 y con un hombro en 520 nm, esta banda es asociada a especies de cobalto. Estos espectros son muy similares al espectro de la fase CoMoO_4 , el cual es típico del cobalto en un ambiente octaédrico (Herrera y col., 2001).

Ya que no se encontró en ninguno de los espectros bandas alrededor de 680nm, que corresponden al Co_3O_4 (Herrera y col., 2001), se puede concluir que la mayor parte de cobalto contenido en los catalizadores se encuentra interaccionando con el molibdeno en forma de CoMoO_4 .

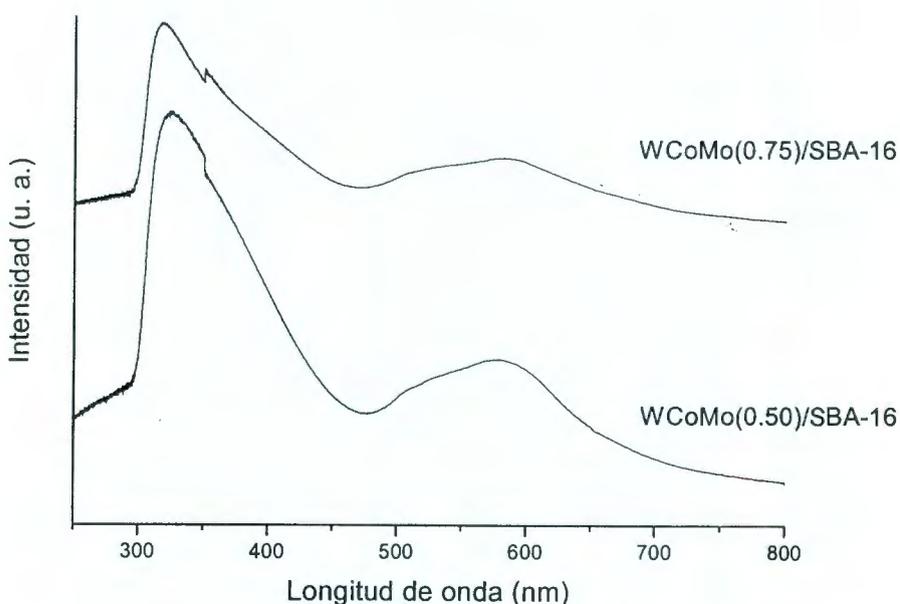


Figura 25B. Espectros UV-Vis de los catalizadores de WCoMo(X)/SBA-16.

VI.3. Evaluación de las Propiedades Catalíticas.

El Cuadro 7 muestra los resultados de actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción de HDS del DBT. Con el propósito de comparación, también se incluye en el cuadro el comportamiento catalítico de un catalizador industrial.

Cuadro 7. Porcentaje de los productos obtenidos y la constante de rapidez de la reacción de HDS del DBT de los catalizadores CoMo(X)/SBA-16 y WCoMo(X)/SBA-16.

Catalizador	% peso	% peso	% peso	% peso	Constante de
	DBT convertido				
CoMo(0.30)/SBA-16	40.81	1.79	44.55	12.84	1.11237×10^{-06}
CoMo(0.35)/SBA-16	28.02	1.32	52.49	18.18	1.47062×10^{-06}
CoMo(0.40)/SBA-16	11.73	0.36	67.70	20.21	1.89044×10^{-06}
CoMo(0.50)/SBA-16	47.00	2.69	36.88	13.43	1.02482×10^{-06}
CoMo(0.75)/SBA-16	49.71	3.04	35.22	12.02	9.75071×10^{-07}
CoMo(1.0)/SBA-16	64.78	2.93	25.81	6.48	7.81052×10^{-07}
WCoMo(0.50)/SBA-16	32.54	1.58	9.95	15.93	1.39999×10^{-06}
WCoMo(0.75)/SBA-16	48.35	2.09	40.02	9.54	1.01288×10^{-06}
CoMo7Al ₂ O ₃	46.43	3.38	34.98	15.21	1.1×10^{-06}

Los productos de la reacción de HDS del DBT, identificados por cromatografía de gases son: bifenilo (BF), formado mediante la reacción de hidrogenólisis del enlace C-S; tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), formado mediante la reacción de hidrogenación del DBT; y ciclohexilbenceno (CHB), formado principalmente por la reacción de desulfurización de THDBT.

Los productos del hidrocrqueo, tales como benceno y ciclohexano no se detectaron. Las Figuras de la 27 a la 34 muestran los perfiles de las distribuciones

de los participantes de la reacción (% en peso) y DBT (% en peso) a las cinco horas de iniciada la reacción, para todos los catalizadores.

De acuerdo con nuestros resultados, el esquema de la reacción de HDS del DBT, se ajusta al esquema de reacción que se muestra en la Figura 26.

Los perfiles de distribución de los productos (mostrados en el Cuadro 7 y en las Figuras de la 27 a la 34) muestran claramente que todos los catalizadores presentan una alta conversión hacia BF, lo que indica el alto poder de desulfurización de los catalizadores, etapa que se lleva a cabo mediante la reacción de hidrogenólisis del enlace C-S (presente en la molécula de DBT) y que representa la ruta directa de desulfurización del DBT. Por el contrario, todos los catalizadores muestran una baja conversión hacia THDBT, lo que indica el bajo poder de hidrogenante de los catalizadores, etapa que se lleva a cabo mediante la hidrogenación directa de unos de los anillos bencénicos del DBT.



Figura 26. Esquema de reacción del DBT.

También se muestra que el THDBT se convierte en CHB mediante desulfurización y representa la ruta de hidrodesulfurización del DBT. Resulta claro que el CHB se forma tanto por la hidrogenación del BF como por la desulfurización del THDBT, aunque preferentemente por esta última.

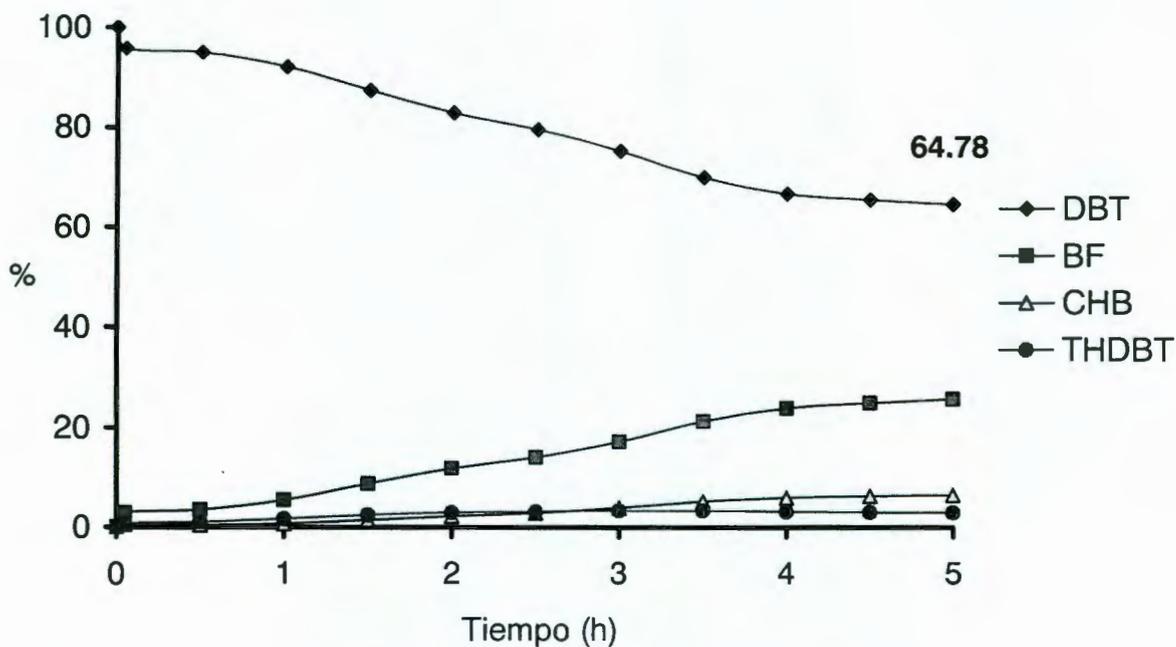


Figura 27. Gráfica de la formación de productos de la reacción de HDS para el catalizador CoMo(1.0)/SBA-16.

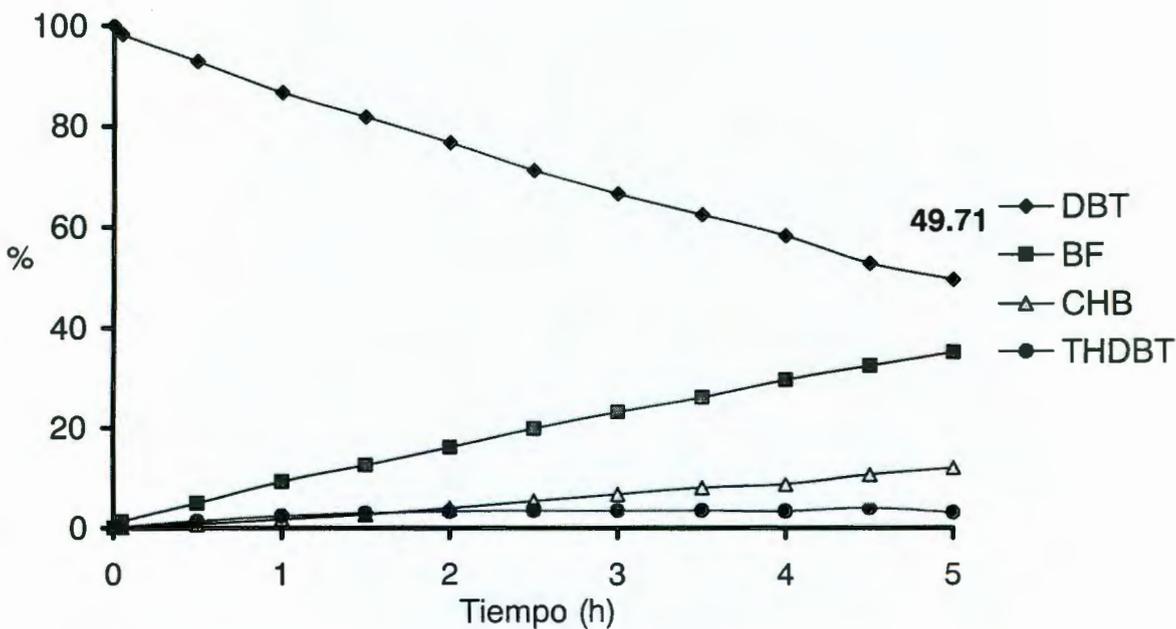


Figura 28. Gráfica de la formación de productos de la reacción de HDS para el catalizador CoMo(0.75)/SBA-16.

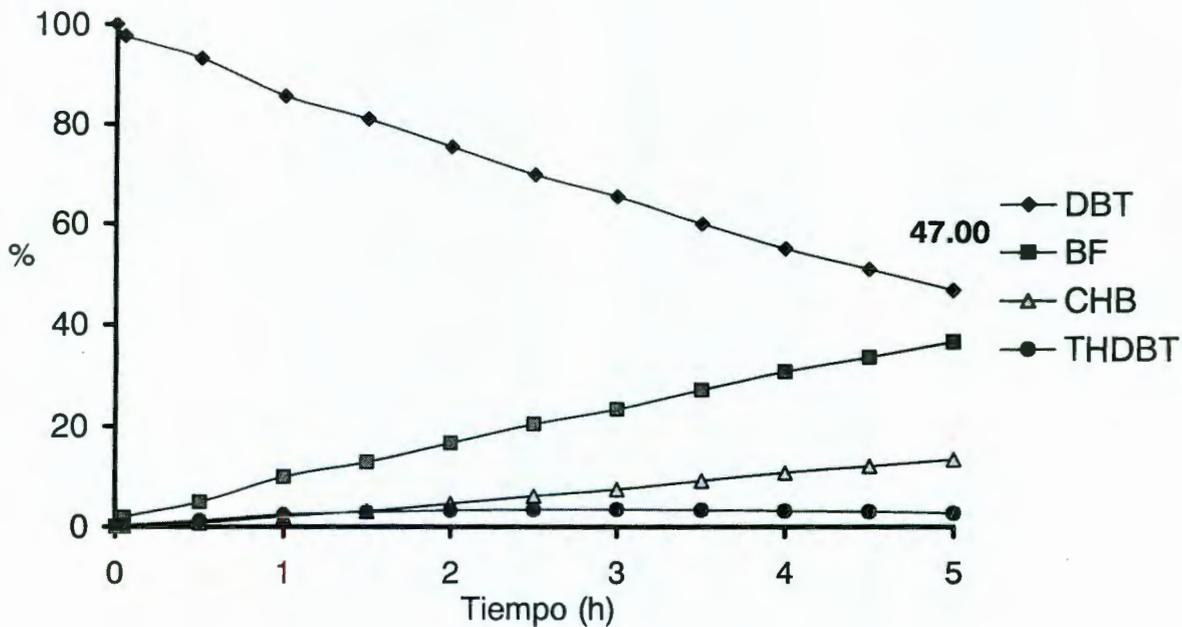


Figura 29. Gráfica de la formación de productos de la reacción de HDS para el catalizador CoMo(0.50)/SBA-16.

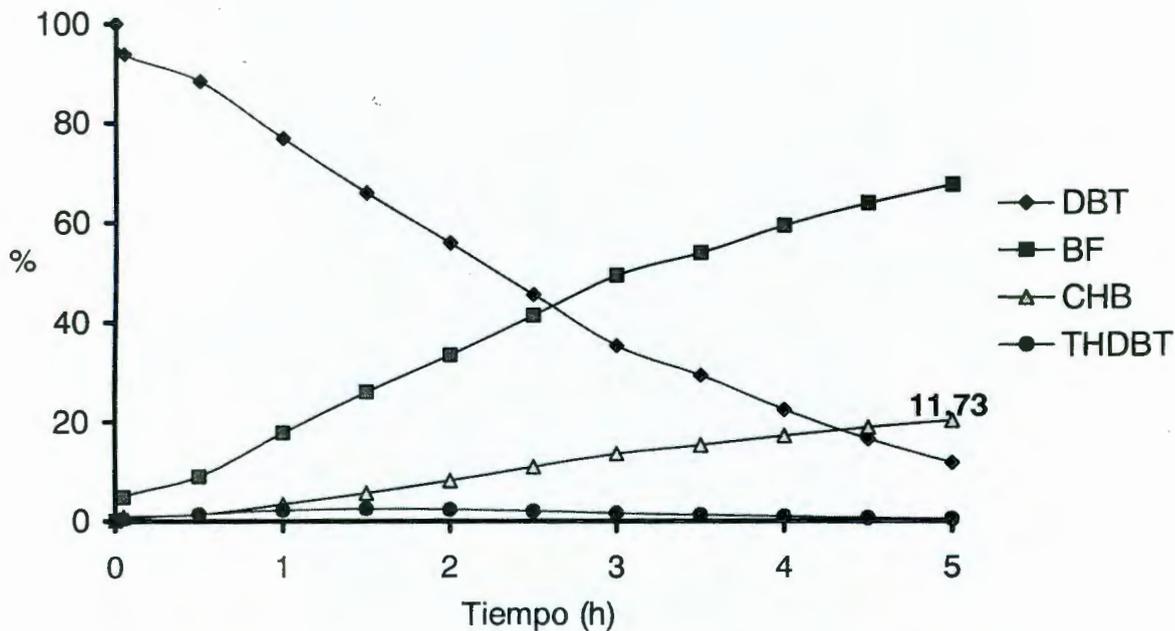


Figura 30. Gráfica de la formación de productos de la reacción de HDS para el catalizador CoMo(0.40)/SBA-16.

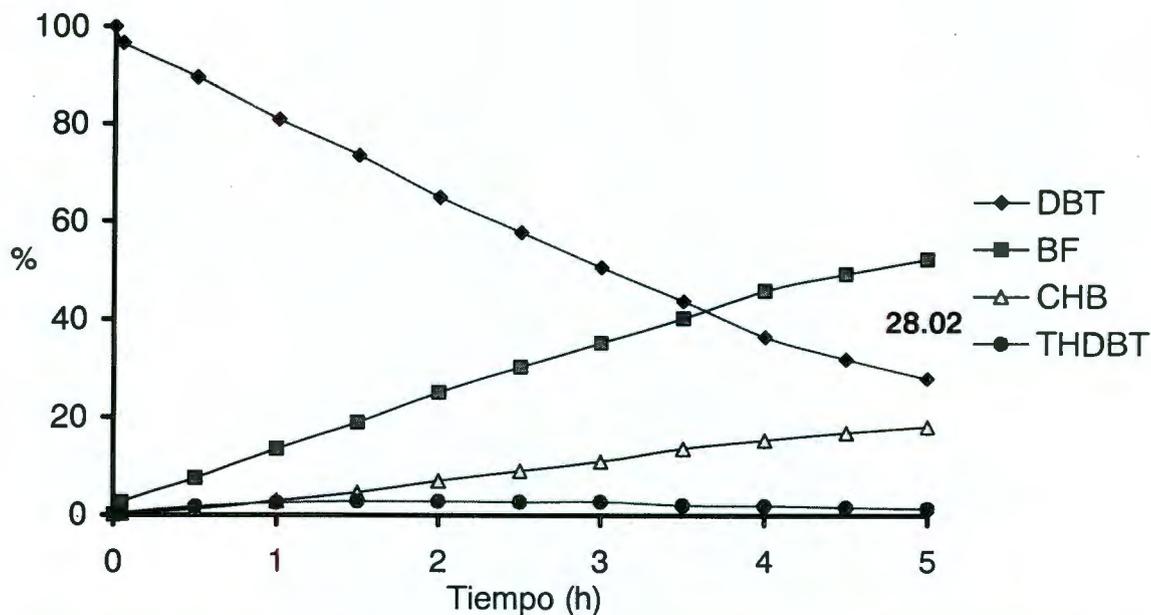


Figura 31. Gráfica de la formación de productos de la reacción de HDS para el catalizador CoMo(0.35)/SBA-16.

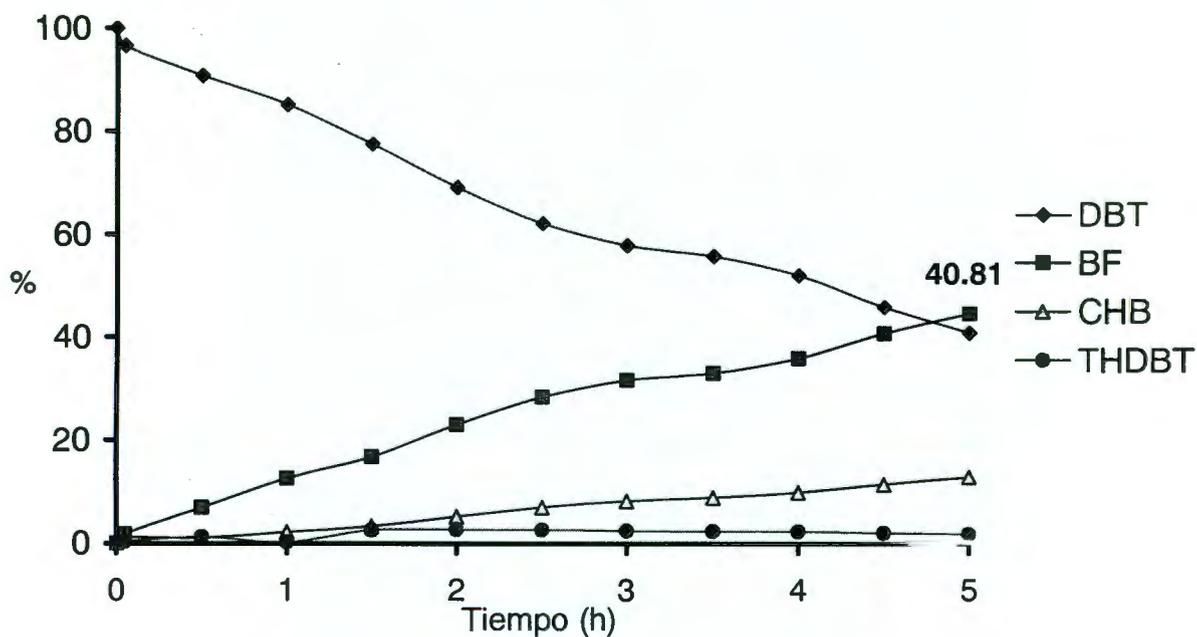


Figura 32. Gráfica de la formación de productos de la reacción de HDS para el catalizador CoMo(0.30)/SBA-16.

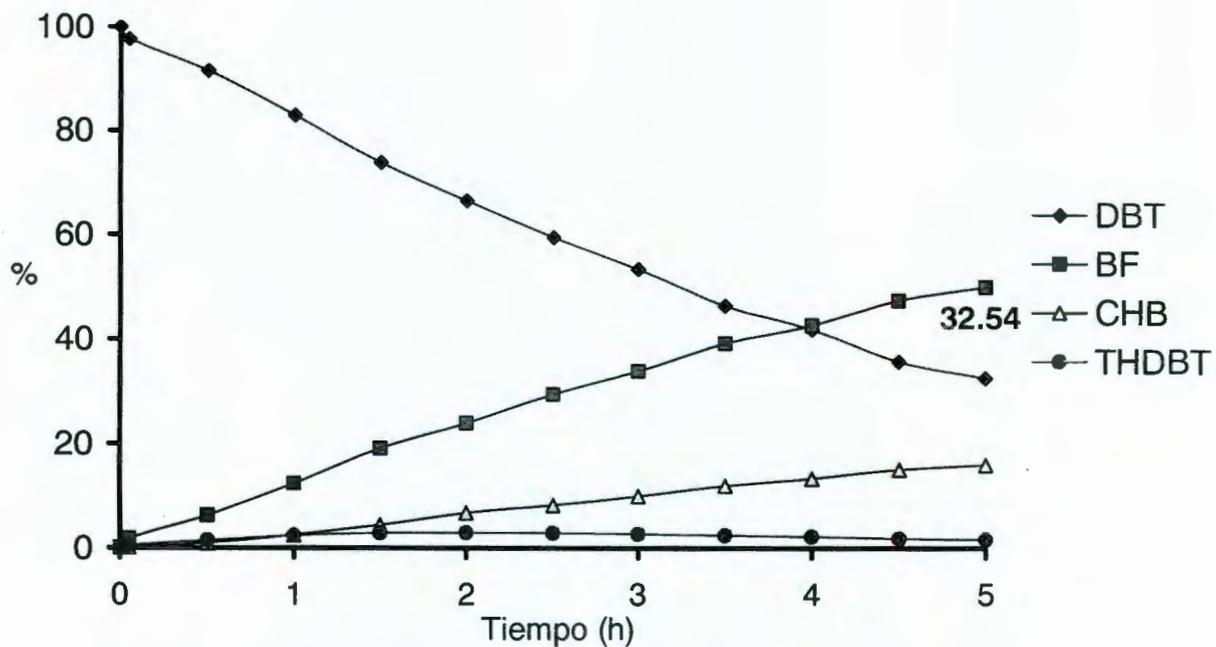


Figura 33. Gráfica de la formación de productos de la reacción de HDS para el catalizador WCoMo(0.50)/SBA-16

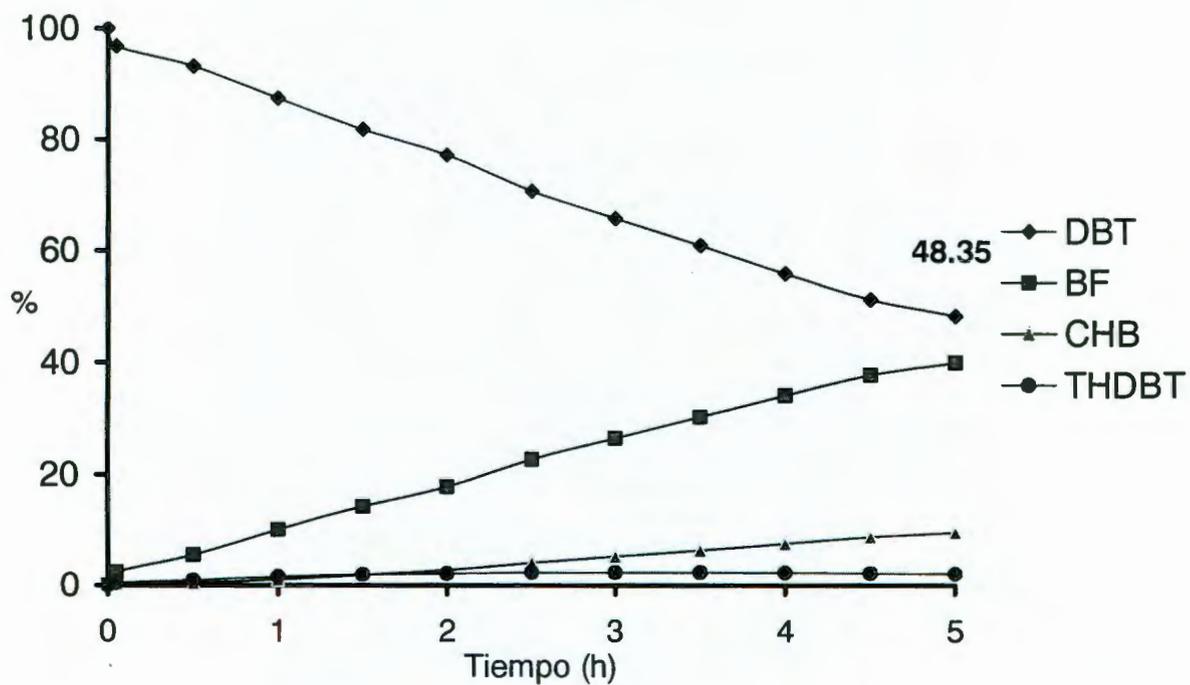


Figura 34. Gráfica de la formación de productos de la reacción de HDS para el catalizador WCoMo(0.75)/SBA-16.

La Figura 35 muestra una gráfica de barras del porcentaje convertido (% en peso) de dibenzotiofeno (DBT) en función de la relación atómica de Co/Mo para los catalizadores bimetálicos.

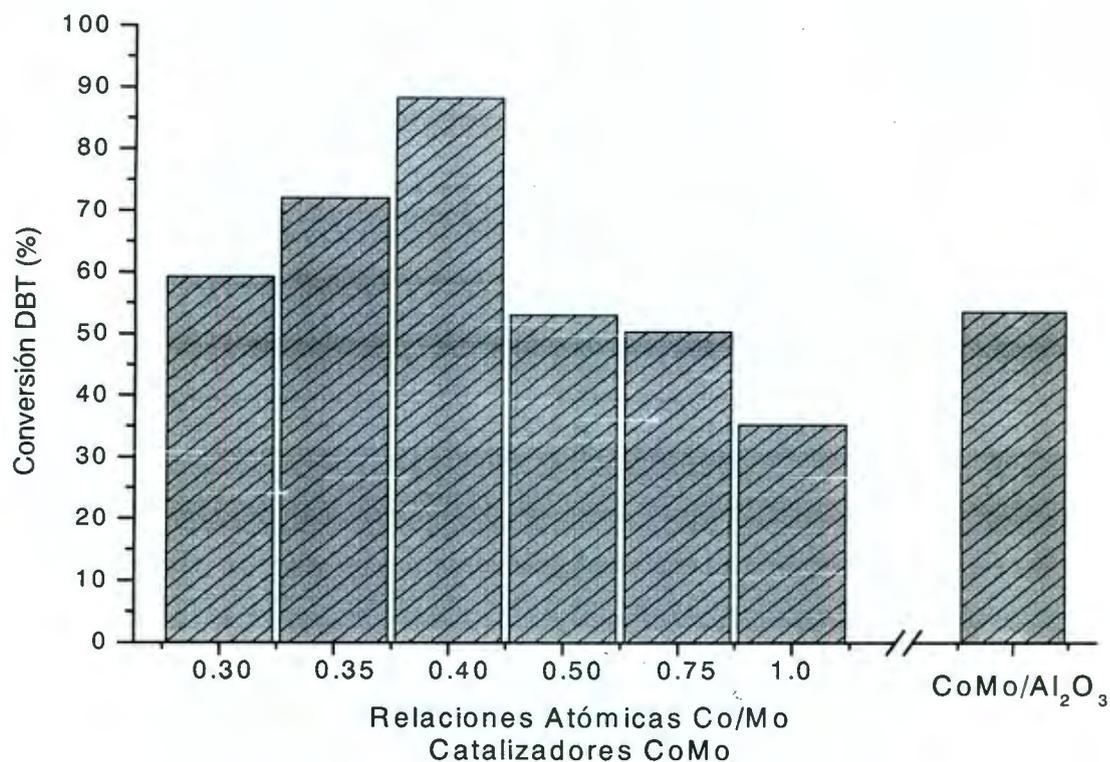


Figura 35. Gráfica de conversión de DBT por los catalizadores CoMo(X)/SBA-16 y por el catalizador convencional de alúmina.

De la Figura 35 se ve claramente que la variación en la relación atómica de Co/Mo en los catalizadores bimetálicos provoca una marcada variación en el comportamiento catalítico en la reacción de HDS del DBT. También a manera de comparación, se incluye el comportamiento del catalizador industrial de CoMo/Al₂O₃.

En este momento es conveniente mencionar que la relación atómica de Co/Mo, comúnmente utilizada en los catalizadores convencionales de hidrodesulfurización es de 0.5. El catalizador con la relación atómica de Co/Mo de 0.5 (CoMo(0.5)/SBA-16) muestra una actividad catalítica similar a la del catalizador industrial de CoMo/Al₂O₃.

El catalizador con la más alta relación atómica de Co/Mo de 1.0 (CoMo(1.0)/SBA-16) presentó la más baja actividad catalítica, inclusive que del catalizador comercial de CoMo/Al₂O₃. Precisamente el espectro microRaman de el catalizador de CoMo(1.0)/SBA-16 presentó dos picos principales; uno correspondiente a los cúmulos de Mo₇O₂₆⁶⁻, en los cuales el molibdeno se encuentra en coordinación octaédrica y que corresponde a las especies activas en la reacción de HDS y otro que corresponde a las especies de cobalto Co₃O₄, que se consideraron especies inactivas para la reacción de HDS.

El catalizador con la relación atómica de Co/Mo de 0.75, CoMo(0.75)/SBA-16, presentó mayor actividad catalítica que el catalizador de CoMo(1.0)/SBA-16. El espectro de microRaman del catalizador con la relación de Co/Mo de 0.75, manifestó la presencia de especies de molibdeno en coordinación octaédrica (Mo₇O₂₄⁶⁻), que comprende a especies activas en la reacción de HDS. La actividad de este catalizador, CoMo(0.75)/SBA-16, fue comparable con la del catalizador de CoMo(0.5)/SBA-16 y con lo del catalizador industrial de CoMo/Al₂O₃.

Sorprendentemente el catalizador con la relación atómica de Co/Mo de 0.40, CoMo(0.40)/SBA-16, presentó la más alta actividad catalítica. Una disminución en la relación atómica de Co/Mo a 0.35 (CoMo(0.35)/SBA-16) y a 0.30 (CoMo(0.30)/SBA-16) provoca una disminución importante de la actividad catalítica en comparación con el catalizador con la relación de Co/Mo de 0.40.

Sin embargo, estos últimos catalizadores, CoMo(0.35)/SBA-16 y CoMo(0.30)/SBA-16, presentaron más alta actividad catalítica que los catalizadores de CoMo(0.50)/SBA-16 y que el catalizador industrial de CoMo/Al₂O₃.

De acuerdo con los resultados de microRaman, precisamente los dos catalizadores más activos, el de CoMo(0.35)/SBA-16 y el de CoMo(0.40)/SBA-16, presentaron especies de óxido de molibdeno en coordinación octaédrica, como especies superficiales dominantes, y que corresponden al cúmulo de Mo₇O₂₆⁶⁻. Estas especies superficiales de molibdeno interactúan débilmente con el soporte, dando como resultado una alta dispersión de estas especies en la superficie del soporte (SBA-16), lo que a su vez se ve reflejada en una alta reductibilidad de estas especies y en consecuencia en una alta actividad catalítica.

Lo anterior significa que la integración de los metales activos de cobalto y molibdeno de manera simultánea en SBA-16 y en una relación atómica de Co/Mo de 0.40, genera un catalizador altamente activo para la hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno.

La Figura 36 muestra la conversión (% en peso) de los principales productos a los que se convirtió el DBT, como son THDBT, el BF y el CHB, para los diferentes catalizadores bimetalicos. La figura muestra claramente que la ruta predominante para la eliminación del azufre es la ruta de la desulfuración del DBT, debido a la baja conversión hacia BF; seguido en menor grado de la hidrodeshulfuración, debido a la baja conversión hacia THDBT, el cual posteriormente se convierte a CHB.

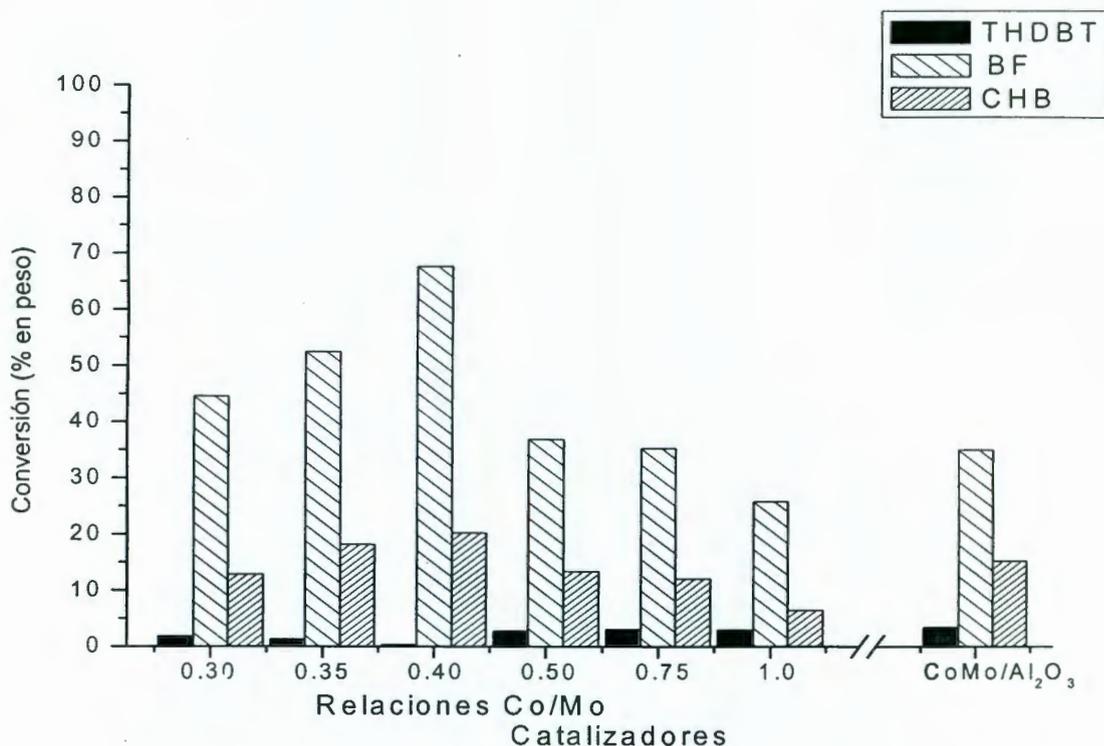


Figura 36. Porcentaje de THDBT, BF y de CHB como productos al final de la reacción de los catalizadores de CoMo(X)/SBA-16.

Se ha establecido previamente que el THDBT formado, se convierte mediante una reacción de desulfurización en CHB. Precisamente, los catalizadores más activos, CoMo(0.40)/SBA-16, CoMo(0.35)/SBA-16 y CoMo(0.30)/SBA-16, son los que presentaron mayor conversión del THDBT a CHB.

La Figura 37 muestra una grafica de barras de la conversión (% en peso) de dibenzotiofeno (DBT) en función de los catalizadores bimetalicos (sin tungsteno) y de los catalizadores trimetalicos (con tungsteno). Las relaciones atómicas de Co/Mo utilizados fueron 0.50 y 0.75.

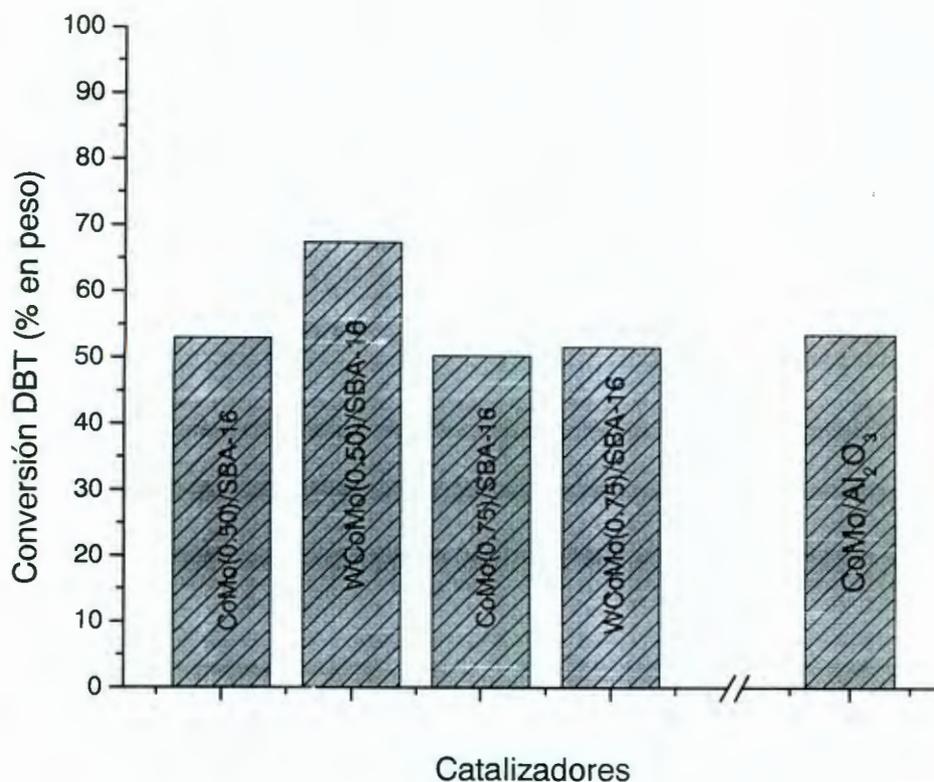


Figura 37. Gráfica comparativa de la conversión en % de DBT de los catalizadores con relaciones atómicas de 0.50 y 0.75 de CoMo(X)/SBA-16 y el catalizador convencional de alúmina.

De la Figura 37 se ve claramente que la adición de tungsteno al catalizador bimetalico con la relación atómica de Co/Mo de 0.50, provoca un incremento muy marcado en la actividad catalítica en la reacción de HDS del DBT.

Precisamente el espectro de microRaman de este catalizador indica que el tungsteno provoca la formación del molibdeno en coordinación octaédrica y que corresponde a los cúmulos de $\text{Mo}_7\text{O}^{6-}_{26}$ que son las especies activas en la reacción HDS del DBT.

La adición de tungsteno al catalizador bimetálico con la relación atómica de Co/Mo de 0.75 no presentó un efecto importante en la actividad catalítica en la reacción de HDS. El espectro de microRaman de este catalizador indica la presencia de otras especies superficiales que la consideran con menor actividad catalítica para la reacción de HDS del DBT.

La Figura 38 muestra la conversión (% en peso) de los principales productos a los que se convirtió el DBT, como son THDBT, el BF y el CHB, para los diferentes catalizadores trimetálicos y para el catalizador comercial.

Al igual que para los catalizadores bimetálicos, la Figura 38 muestra claramente que la ruta predominante para la eliminación del azufre es la ruta de la desulfurización del DBT, debido a la alta conversión hacia BF; seguido en menor grado de la hidrodesulfurización del DBT, debido a la baja conversión hacia THDBT, el cual posteriormente se convierte a CHB. El catalizador más activo, WCoMo(0.50)/SBA-16, es el que presenta mejor conversión del THDBT a CHB.

Finalmente, la Figura 39 muestra una grafica de barras de la conversión (% en peso) de DBT en función de todos los catalizadores (bimetálicos y trimetálicos) y se comparan con el del catalizador comercial de CoMo/Al₂O₃.

En resumen se puede establecer claramente la secuencia de actividad de los catalizadores, de mayor a menor actividad catalítica:

CoMo(0.40)/SBA-16 > CoMo(0.35)/SBA-16 > WCoMo(0.50)/SBA-16 >
CoMo(0.30)/SBA-16 ≈ CoMo/Al₂O₃ ≈ WCoMo(0.75)/SBA-16 >
CoMo(0.75)/SBA-16 > CoMo(1.0)/SBA-16.

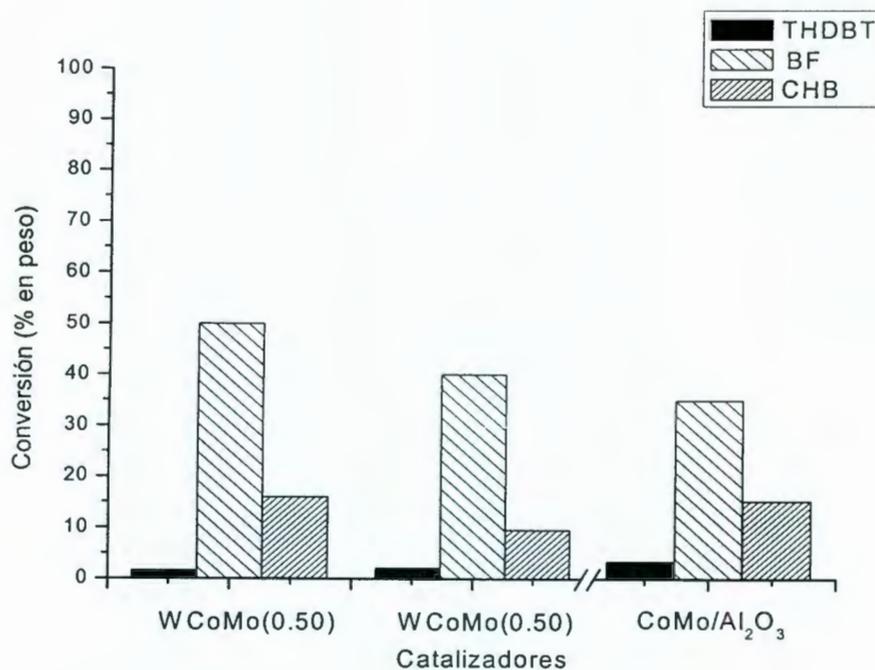


Figura 38. Porcentaje de conversión de THDBT, de BF y de CHB de los catalizadores trimetalicos y del catalizador convencional.

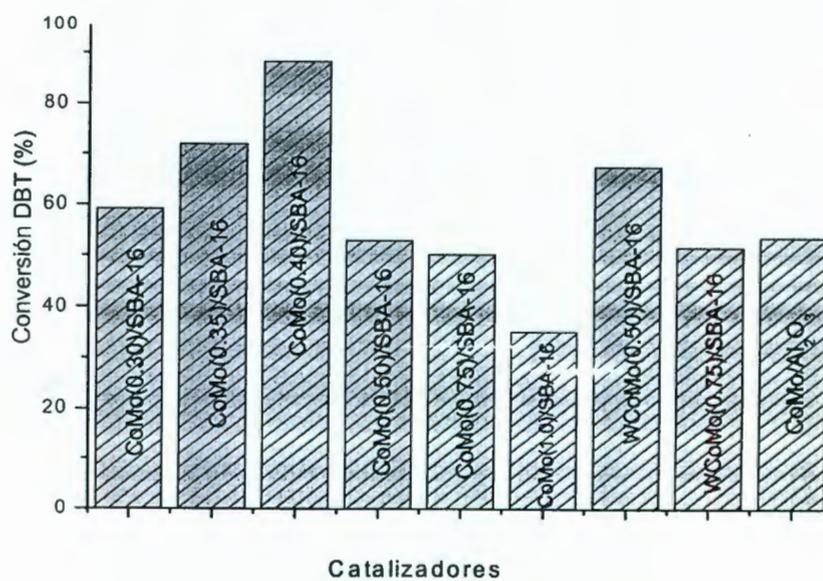


Figura 39. Porcentajes de DBT convertido por los diferentes catalizadores.

VII. CONCLUSIONES

La presencia de la típica isoterma BET del tipo IV con una curva de histéresis del tipo H1 (de acuerdo a la IUPAC), determinada por la adsorción-desorción de nitrógeno y de la reflexión intensa a bajos ángulos de 2θ de 1.1° y de la reflexión muy débil también a bajos ángulos en 2θ de 1.42° , determinado por rayos-X (DRX), demuestran que el material SBA-16 preparado por la ruta ácida utilizando el surfactante no-iónico (Pluronic F-127) tiene una estructura mesoporosa, en donde, la estructura de la red de los poros es cúbica. Además, este material presenta una distribución uniforme en el tamaño de poro.

El espectro de FT-IR de la SBA-16 calcinado, indica que el material mesoporoso se encuentra libre de surfactante, solo se observa el espectro típico de la sílice amorfa.

La presencia de las típicas isotermas BET del tipo IV (de acuerdo a la IUPAC) determinadas mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, indican la preservación de la estructura mesoporosa de la SBA-16, con la incorporación de los metales activos en el soporte de SBA-16 provoca el desarrollo de mesoporosidad textural, tal y como lo demuestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a altas presiones parciales, $P/P_0 > 0.7$. Esta situación se ve claramente reflejada en la distribución bimodal del tamaño de poro.

Los difractogramas (DRX) para la mayoría de los catalizadores indican que la incorporación de los metales activos en el soporte de SBA-16, no provoca ningún daño a la estructura cúbica mesoporosa de la SBA-16, como así lo demuestran la presencia de las reflexiones intensas a bajos ángulos de 2θ de 0.77° . Solo en dos catalizadores, con relaciones atómicas de Co/Mo de 0.50 y 0.75, se observa un daño importante en la estructura cúbica mesoporosa de la SBA-16, ya que desaparece la reflexión intensa de 2θ a 0.77° , pero se conserva una reflexión

intensa en 2θ de 1.25° , indicando que la sílice cúbica mesoporosa muy probablemente a pasado a ser una sílice mesoporosa desordenada.

La presencia de un pico débil y amplio a altos ángulos en 2θ de 26.5° para todos los catalizadores con excepción del CoMo(1.0)/SBA-16, determinado por DRX, indica la presencia de cristalitos muy pequeños de la fase β -CoMoO₄. La presencia de tungsteno en los catalizadores trimetálicos promueve la formación de cristalitos más grandes de la fase β -CoMoO₄.

La disminución del área superficial de la SBA-16 con la incorporación de los metales activos se debe a la formación de las nanopartículas de los óxidos de molibdeno y cobalto en el interior de los mesoporos de la SBA-16, ocasionando un bloqueo de los mismos.

Los espectros de FT-IR de los catalizadores calcinados indican la presencia de diferentes tipos de interacciones superficiales entre las especies de cobalto y molibdeno con el soporte SBA-16, dando lugar a la formación de diferentes especies superficiales.

Los resultados de la espectroscopia UV-Vis (DRS) de los catalizadores indican que el molibdeno soportado en SBA-16, se encuentra formando predominantemente especies superficiales de molibdeno en coordinación octaédrica y que el cobalto soportado en SBA-16, forma predominantemente especies superficiales de cobalto en coordinación octaédrica. La excepción es el catalizador de CoMo(1.0)/SBA-16, donde el cobalto se encuentra formando otras especies muy probablemente en coordinación tetraédrica.

Los resultados de la espectroscopia microRaman demostraron que todos los catalizadores, a excepción de los catalizadores de CoMo(0.30)/SBA-16 y CoMo(1.0)/SBA-16, muestran preferentemente la formación de especies de óxido

de molibdeno en coordinación octaédrica y que corresponden al cúmulo $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, soportados en SBA-16, que se consideran especies con mayor actividad catalítica en la reacción de HDS del DBT. Los catalizadores con las relaciones atómicas de Co/Mo de 0.40 y 0.35 son las que presentan la más alta concentración de estas especies. El catalizador con la relación atómica de Co/Mo de 0.30, es el que presenta la más alta concentración de especies de MoO_3 ortorrómbico, las cuales se consideran con menor actividad en la reacción de HDS de DBT en comparación con los cúmulos de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. El catalizador con la relación atómica de Co/Mo de 1.0, es el que presenta la más alta concentración de especies de Co_3O_4 , las cuales se consideran inactivas en la reacción HDS del DBT.

La presencia de tungsteno en los catalizadores trimetálicos, favorece la formación de especies de molibdeno en coordinación octaédrica (cúmulos de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$), inhibe la formación del molibdeno en coordinación tetraédrica y la de Co_3O_4 .

Los resultados de las mediciones de la actividad catalítica, indicaron que la ruta principal de la hidrodesulfurización del DBT para todos los catalizadores es la ruta de la desulfurización directa del DBT, es decir, la conversión hacia el BF; y que el CHB se forma preferentemente por la desulfurización del THDBT.

La variación de la relación atómica de Co/Mo en los catalizadores bimetálicos tiene un efecto muy marcado en la actividad catalítica en la reacción de HDS del DBT. La actividad catalítica alcanza un máximo en la relación atómica de Co/Mo de 0.40, disminuye fuertemente hacia valores altos de relación atómica de Co/Mo de 0.75 y 1.0 y también disminuye aunque en menor grado hacia valores bajos de relación atómica de Co/Mo de 0.35 y 0.30.

Los resultados de la espectroscopia microRaman indicaron que el catalizador con la más alta actividad catalítica (CoMo(0.40)/SBA-16) presentó la más alta concentración de especies de molibdeno en coordinación octaédrica, de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Por el contrario, el catalizador con la más baja actividad catalítica (CoMo(1.0)/SBA-

16) presentó la más baja concentración de especies de molibdeno en coordinación octaédrica, del $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$; sin embargo, fue el que presentó la más alta concentración de Co_3O_4 , la cual es considerada inactiva en la reacción de HDS del DBT.

El catalizador con la más baja relación atómica de Co/Mo de 0.30, presentó la más alta concentración de especies de molibdeno ortorrómbico MoO_3 , que se considera de menor actividad catalítica que los cúmulos de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$.

Los resultados de la tesis demuestran que la sílice cúbica mesoporosa, SBA-16, es un material de soporte que conduce a la formación de nanopartículas de cobalto y molibdeno altamente dispersas en el interior de sus mesoporos, cuando se eligen correctamente las concentraciones de cobalto y de molibdeno.

Finalmente, los resultados obtenidos en esta tesis indican que la impregnación simultánea de los metales activos de molibdeno y cobalto en la superficie de la SBA-16, con una relación atómica de Co/Mo de 0.40, genera un catalizador altamente activo para la reacción de HDS del DBT. Este catalizador se puede considerar como una opción para abatir los niveles de azufre en los combustibles de transporte (especialmente de diesel) y así disminuir de manera importante los niveles de contaminantes que se emiten a la atmósfera. Lo que permitirá cumplir con las nuevas y cada vez más estrictas legislaciones ambientales sobre el contenido de azufre en los combustibles de transporte y generar un ambiente lo más adecuado y sano posible para toda actividad humana.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- Adachi, M., Contescu, C., Schwarz, J.A. 1996.** Catalyst Preparation Variables That Affect the Creation of Active Sites for HDS on Co/Mo/Al₂O₃ Catalytic Materials. *Journal of Catalysis*. Vol. 165: 66-75.
- Aguilar, G., Salmones, J. 2003.** *Fundamentos de Catálisis*. 2da. edición. Grupo Editorial Alfaomega, México: 21-28, 41-84.
- Basf Corporation. 2004.** <http://www.basf.com/products/results.jsp?name=pluronic>
- Cauzzi, D., Deltratti, M., Predieri, G., Tiripicchio, A., Kaoudouri, A., Mazzocchia, C., Tempesti, E., Armigliato, A., Vignali, C. 1997.** Synthesis of MMoO₄/SiO₂ catalysts (M=Ni or Co) by a sol-gel route via silicon alkoxides: Stabilization of β-NiMoO₄ at room temperature. *Applied Catalysis A: General*: Vol. 182: 125-135.
- Chan, C., Peng, S., Chu, I., Chung, S. 2001.** Effects of heat treatment on the properties of poly(methyl methacrylate)/ silica hybrid materials prepared by sol-gel process. *Elsevier Science*. Vol. 42: 4189-4196.
- Chi-Feng, C., Yi-Chun, L., Hsu-Hsuan, C., Yu-Chuan, C. 2003.** The effect and model of silica concentrations on physical properties and particle sizes of three-dimensional SBA-16 nanoporous materials. *Chemical Physics Letters*: Vol. 382: 496-501.
- Chiranjeevi, T., Kumar, P., Maity, S.K., Rana, M.S., Murali-Dhar, G., Prasada Rao, T.S.R. 2001.** Characterization and hydrodesulfurization catalysis on WS₂ supported on mesoporous Al-HMS material. *Microporous and Mesoporous Material*: Vol. 44-45: 547-556.
- Chiranjeevi, T., Kumar, P., Rana, M.S., Murali-Dhar, G., Prasada Rao, T.S.R. 2002.** Physico-chemical characterization and catalysis on mesoporous Al-HMS supported molybdenum hydrotreating catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*: Vol. 181: 109-117.
- Choi, K.H., Korai, Y., Mochida, I. 2004.** Preparation and characterization of nano-sized CoMo/Al₂O₃ catalyst for hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A. General*. Vol. 260: 229-236.
- De Nevers, N. 1998.** *Ingeniería de control de la contaminación del aire*. 1era.

Editorial McGraw-Hill. México: 1-29.

Diaz, A.L., Bussell, M.E. 1993. An infrared spectroscopy and temperature-programmed desorption study of carbon monoxide on molybdena/alumina catalysts quantitation of the molybdena overlager. *Journal of Physical Chemistry*. Vol.97: 470-477.

Dickson, T.R. 2000. Química: Enfoque Ecológico. 1era edición. Editorial Limusa. México: 169-197.

EPA, Environmental Protection Agency. 1999. Diesel Fuel Quality: Advance Notice of Proposed Rulemaking. Office of Mobile Sources. Estados Unidos de Norteamérica. EPA420-F-99-011.

Flodström, K., Wennerström, H., Teiseira, C.V., Amenitsch, H., Lindén, M., Alfredsson, V. 2004. Time-Resolved inSitu Studies of the Formation of Cubic Mesoporous Silica Formed with Triblock Copolymers. *American Chemical Society*. Vol. 20: 10311-10316.

Halachev₁, T., Nava, R., Dimitrov, L. 1999. Catalytic activity of (P)NiMo/Ti-HMS and (P)NiW/Ti-HMS catalysts in the hydrogenation of naphthalene. *Applied Catalysis A: General*: Vol. 169: 111-117.

Halachev₂, T., de los Reyes, J.A., Araujo, C., Dimitrov, L., Cordoba, G. 1999. Hidrodesulfurization of dibenzothiophene over Ni-Mo/(P)Ti-HMS catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 127: 401-404.

Herrera, J.E., Balzano L., Borona, A., Alvarez, W.E., Resasco, D.E. 2001. Relationship between the structure/composition of Co-Mo catalysts and their ability to produce single-walled carbon nanotubes by CO disproportionation. *Journal of Catalysis*. Vol. 204: 129-145.

Houalla, M., Broderick, D.H., Sapre, A.V., Nag, N.K., de Beer, V.H.J., Gates, B.C., Kwart, H. 1980. Hidrodesulfurization of methyl – substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃. *Journal of Catalysis*. Vol. 61:523-527.

Kaluza, L., Zdrzil, M. 2001. Carbon-supported Mo catalyst prepared by a new impregnation method using a MoO₃/water slurry: saturated loading hydrodesulfurization activity and promotion by Co. *Carbon*: Vol. 39: 2023-2034.

- Khan, M.R., Reynolds, J.G. 1996.** Formulating a response to the Clean Air Act. Chemtech: Vol. 26: 56-61.
- Kim, D.S., Wachs, I.E., Segawa, K. 1994.** Molecular Structures and Reactivity of Supported Molybdenum Oxide Catalysts. Journal of Catalysis, Vol. 149: 268-277.
- Kim, T.W., Ryoo, R., Kruk, M., Gierszal, K.P., Jaroniec, M., Kamiya, S., Terasaki, O. 2004.** Tailoring the Pore Structure of SBA-16 Silica Molecular Sieve through the Use of Copolymer Blends and Control of Synthesis Temperature and Time. Journal Physical Chemistry. Vol. 108: 11480-11489.
- Klimova, T., Lizama, L., Amezcua, J.C., Roquero, P., Terrés, E., Navarrete, J., Domínguez, J. M. 2004.** New NiMo catalysts supported on Al-containing SBA-16 for 4,6-DMDBT hydrodesulfurization Effect of the alumination method. Catalysis Today. Vol. 98: 141-150.
- Koenig, J.L. 1999.** Spectroscopy of Polymers. 2da. ed. Elsevier, Países Bajos: 36-39.
- Kooyman, P.J., Waller, P., van Langeveld, A.D., van Veen, J.A.R. 2003.** Stability of MCM-41 supported CoMo hydrotreating catalysts. Catalysts Letters: Vol. 90: 131-135.
- Kostova, N.G., Spojakina, A.A., Jiratova, K., Solcova, O., Dimitrov, L.D., Petrov, L.A. 2001.** Hexagonal mesoporous silicas with and without Zr as supports for HDS catalysts. Catalysis Today: Vol. 65: 217-223.
- Kunisada, N., Choi, K.H., Korai, Y., Mochida, I., Nakano, K. 2004.** Novel zeolite based support for NiMo sulfide in deep HDS of gas oil. Applied Catalysis A: General. Vol. 269: 43-51.
- La Parola, V., Deganello, G., Tewell, C.R., Venecia, A.M. 2002.** Structural characterization of silica supported CoMo catalysts by UV Raman spectroscopy, XPS and X-ray diffraction techniques. Applied Catalysis A: General. Vol. 235: 171-180.
- Lee, S.L., De Wind, M., Desai, P.H., Johnson, C.C., Asim Mehmet, Y. 1993.** Aromatics reduction and cetane improvement of diesel fuels. Fuel Reformulation: Vol. 5: 26-31.
- Li, Z., Gao, L., Zheng, S. 2002.** Investigation of the dispersion of MoO₃ onto the

support of mesoporous silica MCM-41. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 236: 163-171.

Masel, R.I. 2001. *Chemical Kinetics and Catalysis*. 1a. edición. Wiley-Interscience, Estados Unidos de America: 82-88.

Morales, J. 2004. Síntesis, caracterización y comportamiento de catalizadores CoMo/(P)HMS en la hidrodesulfurización del dibenzotiofeno. Querétaro, Qro. Universidad Autónoma de Querétaro. Tesis para obtener el título en Ingeniero Químico Ambiental: 69-73.

Murali-Dhar, G., Rana, M.S., Maity, S.K., Srinivas, B.N., Prasada Rao, T.S.R. 2000. Performance of Mo catalysts supported on TiO₂-based binary supports for distillate fuel hydroprocessing, in: C. Song, S. Hsu, I. Mochida (eds.). *Chemistry of Diesel Fuels*. Taylor & Francis. Philadelphia. Cap.: 8.

NOM-051-ECOL-1993. Diario Oficial de la Federación. 22-OCTUBRE-1993.

NOM-086-ECOL-1994. Diario Oficial de la Federación. 02-DICIEMBRE-1994.

Olguin-Orozco, E., Vrinat, M., Cedeno, L., Ramírez, J., Boroque, M., Lopez, A.A. 1997. The use of TiO₂-Al₂O₃ binary oxides as supports for Mo-based catalysts in hydrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene. *Applied Catalysis: Vol.* 165: 1-13.

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

Pawelec, B., Mariscal, R., Fierro, J.L.G., Greenwood, A., Vasudevan, P.T. 2001. Carbon-supported tungsten and nickel catalysts for hydrodesulfurization and hydrogenations reactions. *Applied Catalysis: Vol.* 206: 295-307.

Ramírez, J., Ruiz-Azura, L., Cedeño, L., Harle, V., Vrinat, M., Breyse, M. 1993. Titanialumina mixed oxides as supports of molybdenum hidrotreating catalysts. *Applied Catalysis: Vol.* 93: 163-180.

Severino, F., Laine, J., Lopez-Agudo, A. 2000. Compensation effect and dual promotion effect in activated carbon-supported CoNiMo hydrodesulfurization catalysts. *Journal Catalysis: Vol.* 89: 244-246.

Segawa, K., Takahashi, K., Satoh, S. 2000. Development of new catalysts for deep

hydrodesulfurization of gas oil. *Catalysis Today*: Vol. 63: 123-131.

Seguin, L., Figlarz, M., Cavagnat, R., Lassegues, J.C. **1995**. Infrared and Raman spectra of MoO_3 molybdenum trioxides and $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ molybdenum trioxide hydrates. *Spectrochimica Acta part A*. Vol. 51:1323-1344.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Mouscou, M., Pierotti, R.A., Roquerol, J., Siemieniewska, T. **1985**: vol. 57: 603.

Song, C., **Reddy**, K.M. **1999**. Mesoporous molecular sieve MCM-41 supported Co–Mo catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene in distillate fuels. *Applied Catalysis*: Vol. 176: 1-10.

Swain, E.J. **1991**. US crude slate gets heavier, higher in sulfur. *Oil Gas Journal*: Vol. 89: 59-61.

Swain, E.J. **1998**. US refining crude slates continue towards heavier feeds, higher sulfur contents. *Oil Gas Journal*: Vol. 96: 43-48.

Tanev, P.M., Chibwa, M., Pinnavaia, T.J. **1994**. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Nature*: Vol. 368: 321-323.

Tuel, A. **1999**. Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in the framework. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 27: 151-169.

Turaga, U.T., **Song**, C. **2001**. Deep hydrodesulfurization of diesel and jet fuels using mesoporous molecular sieve-supported Co-Mo/MCM-41 catalysts. *American Chemical Society*: Vol. 46: 275-279.

Ulrike, C., **Schüth**, F. **1999**. Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*: Vol. 27: 131-149.

Unzelman, G.H. **1993**. Fuel projections and technology closer to reality. *Fuel Reformulation*: Vol. 5: 38-44.

van Deer Voort, P., Benjelloun, M., Vansant, E.F. **2002**. Rationalization of the Synthesis of SBA-16: Controlling the Micro- and Mesoporosity. *Journal Physical Chemistry*. Vol. 106: 9027-9032.

Venezia, A.M., Raimondi, F., La Parola, V., Deganello, G. **2000**. Influence of Sodium on the Structure and HDS Activity of Co–Mo Catalysts Supported ON Silica

and Aluminosilicate. *Journal of Catalysis*: Vol. 194: 393-400.

Vuurman, M.A., Wachs, J.E. 1992. In situ Raman spectroscopy of alumina-supported metal catalysts. *J. Phys. Chem.* Vol. 96: 5008-5016.

Wang, A., Wang, Y., Kabe, T., Chen, Y., Ishihara, A., Qian, W. 2001. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts: I. Sulfided Co–Mo Catalysts. *Journal of Catalysis*: Vol. 199: 19-29.

Wram, R., van Jar, V., Vhy, B., van Ra, S. 1999. Development of deep hydrodesulfurization catalysts, I. CoMo and NiMo catalysts tested with (substituted) dibenzothiophene. *Fuel Process Technologies*: Vol. 61: 89-101.

Yang, R.T., Pinnavaia, T.J., Li, W., Zhang, W. 1997. Fe³⁺Exchanged Mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 Molecular Sieves for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃. *Journal of Catalysis*: Vol. 172: 488-493.

Zhang, W., Frôba, M., Wang, J., Tanev, P.T., Pinnavaia, T.J. 1996. Mesoporous Titanosilicate Molecular Sieves Prepared at Ambient Temperature by Electrostatic (S⁺I⁻, S⁺X⁻I⁺) and Neutral (S^oI^o) Assembly Pathways: A Comparison of Physical Properties and Catalytic Activity for Peroxide Oxidations *Journal of The American Chemical Society*: Vol. 118: 9164-9171.

Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F., Stucky, G.D. 1998. Nonionic Triblock and Star Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *Journal of The American Chemical Society*: Vol. 120: 6024-6036.