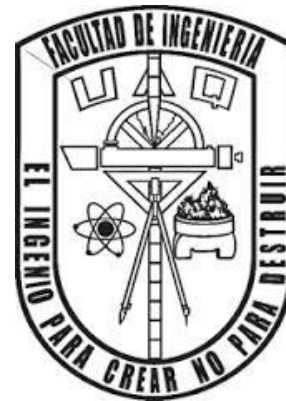




Universidad Autónoma de Querétaro



INGENIERÍA EN NANOTECNOLOGÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA CAMPUS AEROPUERTO

DESARROLLO DE NANOCATALIZADORES BIMETÁLICOS DE
HIDRODESULFURACIÓN DE Co-Mo/TiSBA-15 MEDIANTE RADIACIÓN
ULTRASÓNICA DE ALTA FRECUENCIA.

TESIS

Que como parte para obtener el grado de:

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:

C.CHAYANN EMMANUEL RUBIO RUIZ

Director de tesis:

DR. RUFINO NAVA MENDOZA

Dr. Rufino Nava Mendoza

Presidente

Dr. Rodrigo R. Velázquez Castillo

Secretario

Dr. Luis Escamilla Perea

Vocal

M.Cs. Abigail Moreno Martell

Suplente

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2016

Agradecimientos.

Agradezco a la Universidad Autónoma de Querétaro por ser una institución de excelencia educativa, especialmente a la Facultad de Ingeniería quien me dio la oportunidad de ser parte de su carrera de Ingeniería en Nanotecnología, además de brindarme una educación completa y proporcionarme incondicionalmente el uso de sus instalaciones para mi desarrollo académico y personal.

Agradezco también al cuerpo docente que integra la carrera de Ingeniería en Nanotecnología por su labor y enseñanza en cada una de las áreas de investigación así como su apoyo dentro y fuera del aula.

Al Dr. Rufino quien además de ser un profesor en clases fue mi asesor de tesis, quien me guio, enseñó y apoyó a lo largo de todo este proyecto, así como el proporcionarme un subsidio económico otorgándome una beca en el tiempo que duro el proyecto.

A las personas que me apoyaron y ayudaron en la caracterización de los materiales:

Dr. Rodrigo Velázquez Castillo.

Difracción de Rayos X.

Laboratorio de docencia en la UAQ Campus Aeropuerto de la Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro.

M.Cs. Abigail Moreno Martell.

Fisisorción de Nitrógeno a 77 K.

Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el rango ultravioleta-visible.

Laboratorio de docencia en la UAQ Campus Aeropuerto de la Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro.

Expreso mi gratitud a mi familia que me apoyó a lo largo de todos estos años hasta llegar aquí, a los amigos que conocí durante mi estancia en la carrera por ser un apoyo adicional al suministrado por el personal docente.

Tabla de contenido

I.	INTRODUCCIÓN.....	4
A.	Planteamiento del problema: Combustibles fósiles y su impacto ambiental.....	6
B.	Descripción y originalidad del proyecto.....	7
II.	Hipótesis.....	8
III.	Objetivos.....	9
A.	Objetivo general.....	9
B.	Objetivos específicos.....	9
IV.	Antecedentes.....	9
A.	El Petróleo.....	9
B.	Dióxido de azufre.....	10
C.	Hidrotratamiento.....	11
1.	Hidrodesulfuración.....	12
D.	Catalizadores.....	13
1.	Propiedades.....	13
2.	Estructura del catalizador.....	14
3.	Nanocatalizadores.....	16
E.	Sol-Gel.....	17
F.	Sonoquímica.....	19
G.	Mallas Moleculares Mesoporosas de Silice SBA-15.....	21
1.	El material mesoporoso SBA-15.....	21
2.	Incorporación de iones de Titanio en la SBA-15.....	22
V.	Desarrollo Experimental.....	23
A.	Material.....	23
1.	Reactivos.....	23
2.	Material y equipo.....	23
B.	Síntesis del Soporte Catalítico Mesoporoso SBA-15.....	23
C.	Modificación del Soporte Catalítico Mesoporoso SBA-15 con Ti.....	24
D.	Síntesis de los catalizadores.....	26
E.	Caracterización de soportes y catalizadores.....	28
1.	Fisisorción de Nitrógeno a 77 K.....	28
2.	XRD.....	28

3.	Espectroscopia de Ultravioleta-Visible.....	28
4.	Espectroscopia Micro Raman.	29
F.	Evaluación de la Actividad Catalítica.	29
1.	Sulfuración de los metales soportados.	29
2.	Evaluación de las propiedades catalíticas.	29
VI.	Resultados y discusión.	32
A.	Soportes SBA-15 y TiSBA-15.....	32
1.	Fisisorción de Nitrógeno a 77 K.	32
2.	Espectroscopia Ultravioleta-Visible.	36
B.	Co-Mo soportados en SBA-15 y TiSBA-15.	38
1.	Fisisorción de Nitrógeno a 77K.	38
2.	XRD.	41
3.	Análisis de Espectroscopia por UV-Vis.	42
4.	Espectroscopia Micro Raman.	44
5.	Evaluación de las propiedades catalíticas de los catalizadores de CoMo/TiSBA-15.	45
VII.	Conclusiones.....	50
VIII.	Bibliografía.	51
IX.	Anexos.....	57
A.	Síntesis del Soporte Catalítico Mesoporoso SBA-15 y TiSBA-15.....	57
1.	Solución HCl a 4M.	57
2.	Soporte mesoporoso SBA-15.....	57
3.	Soporte mesoporoso 80TiSBA-15.	57
B.	Síntesis de catalizadores Co-Mo/SBA-15 y Co-Mo/(Ti)SBA-15.....	57
1.	Solución de impregnación HMA.	58
2.	Solución de impregnación NC	58

I. INTRODUCCIÓN.

Combustibles Fósiles

La mayoría de los combustibles utilizados actualmente se obtienen de la refinación del petróleo. La hipótesis más aceptada, acerca del origen del petróleo, es a partir de materia orgánica enterrada en rocas sedimentarias, la cual se depositó en varios tipos de ambientes acuáticos; diferentes procesos como degradación bioquímica, policondensación y reordenamiento molecular, sujetos además a condiciones drásticas de temperatura y altas presiones, dieron como resultado la formación de compuestos intermedios como el kerógeno y a un reagrupamiento de su estructura para dar lugar al petróleo [1]

Los combustibles fósiles son sustancias ricas en energía que se han formado a partir de plantas y microorganismos enterrados durante mucho tiempo. Estos combustibles -que incluyen el petróleo, el carbón y el gas natural-, proporcionan la mayor parte de la energía que mueve la moderna sociedad industrial. La gasolina o el gasóleo que utilizan nuestros automóviles, el carbón que mueve muchas plantas eléctricas y el gas natural que calienta nuestras casas son todos combustibles fósiles.

Químicamente, los combustibles fósiles consisten en hidrocarburos, que son compuestos formados por hidrógeno y carbono; algunos contienen también pequeñas cantidades de otros componentes.

La mayoría de los combustibles fósiles se utilizan en el transporte, las fábricas, la calefacción y las industrias de generación de energía eléctrica. El petróleo crudo es refinado en gasolina, gasóleo y combustible para reactores, que mueven el sistema de transporte mundial. El carbón es el combustible más utilizado para generar energía eléctrica y el gas natural es empleado sobre todo en la calefacción, la generación de agua caliente y el aire acondicionado de edificios comerciales y residenciales [2].

Hoy se consumen en el mundo alrededor de 89 millones de barriles de petróleo (un barril equivale a 130 litros, aproximadamente), 13 millones de toneladas de carbón y 7.000 millones de metros cúbicos de gas natural al día [3].

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

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

de energía eléctrica, procesos industriales, preparación de alimentos, entre otras, de aquí podemos notar la gran importancia del consumo de estos combustibles.

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

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

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

Actualmente la gasolina y diésel utilizados, se han mejorado mediante un tratamiento catalítico, que consiste en modificar las características químicas y físicas de los componentes orgánicos mejorando su eficiencia energética y minimizando sus impactos en el ambiente, causado por emisiones de evaporación y generación de compuestos tóxicos y reactivos derivados de su combustión.

Hoy en día existen mayores restricciones ambientales en cuanto a los contenidos de compuestos contaminantes (azufre, nitrógeno, metales pesados y compuestos aromáticos) en los combustibles. Además, en la extracción del petróleo cada vez se obtienen hidrocarburos más pesados debido a la disminución de los niveles de extracción [4].

A. Planteamiento del problema: Combustibles fósiles y su impacto ambiental.

Hoy en día el problema de la contaminación ambiental es algo muy relevante a la hora de hablar de combustibles fósiles, su principal problema consiste en la emisión de óxidos volátiles a la atmosfera producto de su combustión (NO_x , SO_x), los cuales son resultado del origen orgánico de estos combustibles, se han propuesto nuevas formas de energías más limpias y menos contaminantes, pero la industria de los combustibles fósiles es por mucho la más activa en cuanto a recursos energéticos.

El poder obtener combustibles más limpios y con menos contaminantes (productos secundarios de su combustión) puede ser una buena alternativa para atacar el problema de la contaminación y es más viable que modificar todo nuestros sistemas de obtención de energía basados en los combustibles fósiles.

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

Las regulaciones ambientales en muchos países exigen la producción de combustibles de transporte ambientalmente más amigables con contenidos de azufre más bajos [5] [6] [7] [8]. Al mismo tiempo, en las dos décadas pasadas, la demanda de combustibles para el transporte se ha incrementado en la mayoría de los países. Esencialmente todos estos combustibles se producen a partir del petróleo.

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

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

Entonces, el proceso de la eliminación profunda del azufre se ha convertido en un problema muy serio en todo el mundo, debido a las especificaciones impuestas en las regulaciones (referente al contenido del mismo en los combustibles), son cada vez más estrictas exigiendo niveles cada vez más bajos, mientras que los contenidos de azufre en los cortes del petróleo son cada vez más y más altos. Una inspección de los datos en el contenido de azufre en los cortes del petróleo y la gravedad específica API en las dos décadas pasadas, revelan una tendencia y es que la refinación del crudo en el mundo continúa hacia contenidos de azufre más altos y alimentaciones más pesadas [9]

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

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

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

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

Una de las alternativas, para producir combustibles limpios derivados del petróleo es el desarrollo de catalizadores de hidrodesulfuración que presenten alta actividad y selectividad catalíticas. Precisamente, en este tema se centra nuestro proyecto de investigación, proponiendo el uso de la radiación ultrasónica en la preparación tanto de los soportes como de los catalizadores. Se espera que la aplicación de la radiación ultrasónica de alta frecuencia permita una alta incorporación de los iones de Ti en la red de la sílice de la SBA-15 (soportes) y promueva una alta dispersión de las nanopartículas de Co y Mo, generando así catalizadores de hidrodesulfuración de Co y Mo con alta actividad y selectividad catalíticas.

B. Descripción y originalidad del proyecto.

Típicamente, las reacciones de hidrodesulfuración son catalizadas por catalizadores de Co(Ni)Mo(W) soportados en gamma-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [10]. Con el propósito de mejorar las propiedades catalíticas, es una práctica común modificar la acidez del soporte mediante la modificación superficial con fósforo [11]. Una revisión publicada por S.K Maity [11] [12] cubre todos los aspectos de la incorporación de fósforo en los catalizadores soportados en alúmina.

En años recientes, para los procesos de HDS profunda, se está explorando el diseño de nuevos catalizadores basados en la síntesis y aplicación de nuevas mallas moleculares mesoporosas a base de sílice; MCM-41, HMS, SBA-15 y SBA-16 (puras o modificadas superficialmente con titanio, aluminio y zirconio) como soportes catalíticos [13] [14] [15]. El procedimiento de diseño hace uso de las altas áreas superficiales para más alta actividad por unidad de peso, mesoporo uniforme para facilitar la difusión de compuestos de azufre policíclicos y un control en la acidez superficial para facilitar la dispersión metálica.

En el caso particular de la SBA-15, la cual posee un arreglo hexagonal de canales tubulares uniformes con diámetros de poro de 5 a 30 nm, los cuales son más grandes que los de la HMS, SBA-16 y de la MCM-41. Además, la SBA-15 posee grandes espesores de pared de poro que le proporcionan mejor estabilidad higrotérmica [16]; [17]. Estas cualidades texturales de la SBA-15 han permitido preparar mejores catalizadores de HDS [18] [19] [20]; [21] en comparación con los catalizadores soportados en alúmina.

En consecuencia, en base a lo anteriormente expuesto y a los conocimientos generados en los estudios previos que han tenido gran importancia en la creación de bases científicas para la preparación de mejores catalizadores de HDS, en este trabajo se realiza un estudio para conocer la influencia de la aplicación de la radiación ultrasónica de alta frecuencia en la preparación de la SBA-15, en cuanto a sus propiedades texturales, y en la preparación de los catalizadores de CoMo, en cuanto a su dispersión.

Las propiedades texturales, electrónicas y estructurales de los soportes y de los catalizadores de CoMo se evaluaron mediante varias técnicas: isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K (S_{BET}); difracción de rayos-X (DRX); espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) en el rango ultravioleta-visible (UV-Vis) y espectroscopía de Micro Raman.

Este trabajo está enfocado en la síntesis de un material mesoporoso que será usado como soporte para un nanocatalizador bimetalico, con el fin de poder ser utilizado para la hidrodesulfuración de combustibles fósiles. Las partes relevantes de todo esto son:

- La utilización del soporte SBA-15 modificado con Ti en lugar de las actuales zeolitas (las cuáles poseen poros más pequeños, microporos, y alta acidez superficial).
- El desarrollo de catalizadores bimetalicos a escala nanométrica y con distribución espacial homogénea (pequeñas laminas separadas entre sí).
- La utilización de radiación ultrasónica de alta frecuencia para modificar las propiedades de la sílice SBA-15, incorporar iones de titanio en su estructura y distribuir espacialmente nanocatalizadores bimetalicos sobre sus poros.

II. Hipótesis.

La aplicación de la radiación ultrasónica de alta frecuencia en la preparación de los soportes favorecerá la incorporación de los iones de titanio en la red de la sílice de la SBA-15, modificando sus propiedades de acidez superficial. Así mismo, promoverá una alta dispersión de las nanopartículas de los óxidos de Co y Mo en el interior de los poros de los soportes. Lo anterior permitirá generar catalizadores más activos y selectivos de hidrodesulfuración.

III. Objetivos.

A. Objetivo general.

Aplicar la radiación ultrasónica de alta frecuencia en el desarrollo de nanocatalizadores bimetálicos de Co-Mo soportados en SBA-15 modificada con Ti, para la generación de catalizadores de hidrodesulfuración con alta actividad y selectividad catalíticas.

B. Objetivos específicos.

- Aplicar la radiación ultrasónica de alta frecuencia para preparar el soporte mesoporoso SBA-15 por el método sol-gel, utilizando un surfactante como agente director de la mesoestructura.
- Incorporar iones de titanio en la red de la sílice mesoporosa SBA-15, en diferentes proporciones, para la preparación de los soportes de TiSBA-15.
- Caracterizar los soportes de SBA-15 y TiSBA-15 mediante diferentes técnicas; fisisorción de nitrógeno a 77K (S_{BET}), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) en el rango UV-vis y Difracción de Rayos X.
- Aplicar la radiación ultrasónica de alta frecuencia para preparar los catalizadores de Co-Mo por el método de impregnación en exceso de solución en los soportes de SBA-15 y TiSBA-15, asistido por radiación ultrasónica de alta frecuencia.
- Caracterizar los catalizadores soportados en la SBA-15 y TiSBA-15 mediante las técnicas; fisisorción de nitrógeno a 77K (S_{BET}), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) en el rango UV-vis y Difracción de Rayos X.

IV. Antecedentes

A. El Petróleo.

El petróleo sigue siendo el producto energético más importante de todos los que empleamos, no sólo como energía básica, sino como materia prima para la obtención de muchos subproductos básicos para la industria.

Características principales del petróleo.

Se trata de mezclas complejas de hidrocarburos líquidos que llevan en disolución hidrocarburos sólidos.

- Hidrocarburos están contruidos básicamente por hidrogeno y carbón.

- Líquido oleoso, inflamable, color amarillo oscuro tirando a negro, de olor característico, compuesto por hidrocarburos.
- Densidad entre: 0.8 y 0.95 Kg/dm³.
- Principal fuente de energía usada en la actualidad.
- Asociado a los yacimientos de petróleo, y en otros niveles o capas, se encuentra el gas natural.
- Tiene elevado poder calorífico [22].

Tabla 1. Ventajas e inconvenientes de los combustibles fósiles.

PETRÓLEO	
Ventajas	Inconvenientes
La más importante fuente de energía.	Reservas limitadas.
Producto básico actual para el desarrollo de la humanidad.	Elevado efecto contaminante en su utilización.
Muchísimas aplicaciones en la industria y los transportes.	Problemas de abastecimiento, transporte y almacenamiento.
Se obtienen muchos subproductos.	Incertidumbre en su precio que es muy variable.

B. Dióxido de azufre.

El azufre que llega a la atmósfera lo hace desde fuentes muy diversas, tanto naturales como antropogénicas. Se incluyen en las primeras las emisiones volcánicas, las espumas marinas, los polvos terrestres, emisiones de los terrenos y biogénicas. Cerca del 90% del azufre que llega por estos conductos lo hace en forma de SO₂, pero también se emite azufre en formas reducidas inorgánicas, como HS₂, y orgánicas, como sulfuro de dimetilo y mercaptanos, especies que se oxidan en la atmósfera hasta SO₂. A pesar de las diferentes cifras observadas, parece que es menos de la mitad (de un tercio a un cuarto, aproximadamente) el azufre que llega a la atmósfera proveniente de fuentes naturales y el restante, principalmente en forma de SO₂, es consecuencia de actividades humanas. La mayor fuente antropogénica es la derivada de la combustión de combustibles fósiles, ya que el azufre es un elemento común en los combustibles fósiles (carbón, petróleo), pues ambos proceden de seres vivos y en su material proteínico entra el azufre, el cual sobrevive a la fosilización y aparece en el combustible ya como azufre elemental, ya formando otros compuestos. [23].

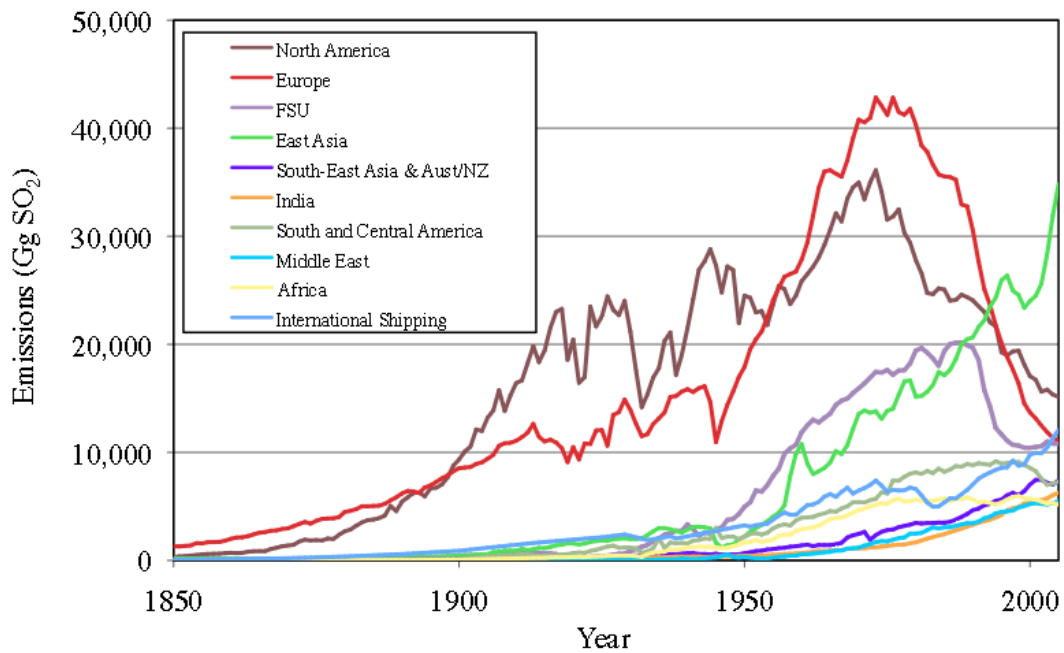


Figura 1. Emisiones antropogénicas anuales de SO₂ de las naciones más industrializadas [24].

Tabla 2. Emisiones regionales de SO₂ de 1990 al 2011; Tg SO₂ [25].

Region	1990	1995	2000	2005	2010	2011
Africa	5.4	5.2	4.9	5.4	5.8	5.9
China	16.5	21.2	24.2	32.4	29.9	29.1
India	3.4	4.6	5.7	6.9	9.5	10.1
Middle East	3.6	4.8	5.0	5.3	5.7	5.6
Other Asia & Pacific	8.8	9.2	8.9	8.2	7.9	7.8
Europe ^{a)}	28.8	18.8	13.3	10.5	6.9	6.6
EECCA ^{b)}	6.4	5.1	3.8	3.6	4.2	4.4
Russian Federation	11.1	6.4	5.9	6.2	4.7	4.4
Latin America & Caribbean	6.8	6.5	7.3	5.3	5.0	5.0
US & Canada	23.2	20.0	17.6	16.1	9.5	8.1
International shipping	6.8	8.2	9.8	12.0	13.6	13.6
Global	121	110	106	112	103	101

C. Hidrotratamiento.

El tratamiento catalítico con hidrógeno (hidrotratamiento), en la industria de la refinación del petróleo, consiste en poner en contacto a las fracciones de petróleo con el hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas, a fin de lograr los siguientes objetivos:

1. Eliminar contaminantes tales como el azufre, nitrógeno y metales (vanadio y níquel).
2. Convertir a las fracciones más pesadas en ligeras, cuyo valor agregado es mayor.

La eliminación de contaminantes es importante debido a que éstos pueden afectar a los catalizadores que se usan en procesos posteriores dentro de la refinería, y también pueden convertirse en contaminantes atmosféricos a través de la emisión de gases de combustión en los vehículos o plantas industriales que utilizan los combustibles.

Los contaminantes más comunes presentes en las fracciones del petróleo son los compuestos que contienen azufre o nitrógeno en su estructura molecular. A los procesos de eliminación de estos contaminantes, donde se utiliza hidrógeno, se les conoce como HDS e HDN (hidrodesnitrógenación). Debido a la importancia que ha tenido la reducción del azufre en los combustibles, a este tipo de proceso se le ha generalizado como procesos de hidrodesulfuración y constituyen la primera alternativa para la reducción de contaminantes en los combustibles, de acuerdo con las normas ambientales exigidas por las agencias gubernamentales. Debido a que estas últimas han ido intensificando la severidad de las normas, se ha generado un desarrollo continuo de innovaciones en el campo de catalizadores de IIDS, impulsadas por la búsqueda de rendimientos más elevados para la reducción de contaminantes en los combustibles.

1. Hidrodesulfuración.

La hidrodesintegración es un proceso catalítico que consiste en la transformación de hidrocarburos pesados a compuestos más ligeros de menor peso molecular y por tanto de mayor valor agregado. Este proceso se aplica para obtener gas, gasolinas o fracciones de mayor valor a partir de fracciones más pesadas del petróleo, sobre todo cuando estas fracciones son de difícil procesamiento y cuando la hidrodesulfuración (iids) no mejora sensiblemente su calidad. Este tipo de procesos representa una mayor complejidad y requiere también mayores consumos de energía y grandes volúmenes de catalizadores, dependiendo de la densidad de las fracciones a tratar. En México, las principales tendencias indican un incremento gradual de la producción de petróleo pesado destinado al mercado interno, así como una disminución de la proporción de petróleo ligero (Istmo + Olmeca). Sin un tratamiento previo, las cargas de 100% crudo pesado (tipo Maya) no son prácticas para su procesamiento en las refinerías actuales; es por ello por lo que se utilizan mezclas de 70% Istmo y 30% Maya, lo cual provoca un efecto marcado en la proporción de residuos derivados de esas mezclas. El esquema de refinación en México incluye al proceso de hidrodesintegración para el tratamiento de mezclas residuales provenientes de las unidades de destilación a vacío, de las plantas coquizadoras y de fondos del proceso fcc, principalmente. Sin embargo, tanto en consumo energético como en volumen de catalizador utilizado, las plantas de hidrodesintegración ocupan el primer lugar de la refinería. [26]

D. Catalizadores.

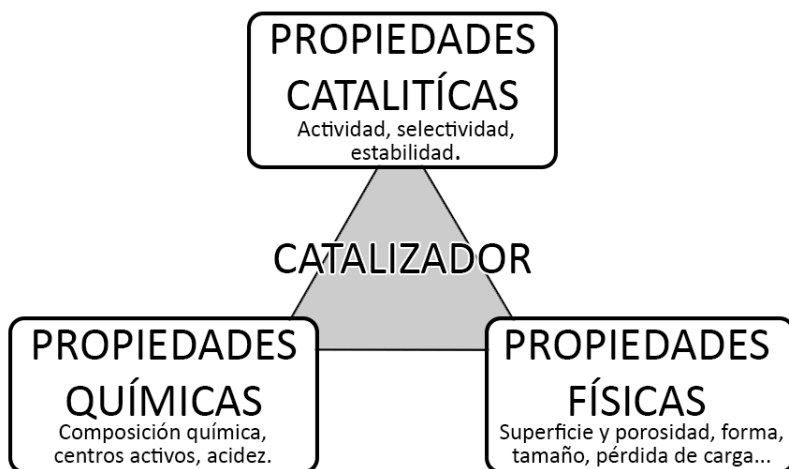


Figura 2. Propiedades de un catalizador.

Un catalizador es una sustancia que participa en las reacciones químicas aumentando la velocidad de la reacción, aunque el catalizador queda intacto después de completarse la reacción. La función general de un catalizador es proporcionar un mecanismo adicional

por el que los reactantes se convierten en productos. La presencia de un nuevo mecanismo de reacción implicando al catalizador requiere una segunda coordenada de reacción que conecta reactantes y productos. La energía de activación según esta segunda coordenada de reacción será más baja en comparación con la coordenada de reacción de la reacción sin catalizar, por tanto, la velocidad de la reacción global crecerá [27] [28].

1. Propiedades.

a) *Propiedades físicas.*

Dentro de las más importantes, podemos destacar:

- Resistencia mecánica de la partícula. Es la fuerza necesaria para romper una partícula en la dirección axial o radial.
- Atrición. Pérdida porcentual de materia debida a la fricción entre las partículas.
- Tamaño de partícula (mm). Es el diámetro y/o longitud de las pastillas o extruidos del catalizador, o el tamaño de celda en el caso de monolitos.
- Densidad (kg/m^3). Pueden distinguirse tres tipos de densidades: densidad del sólido o verdadera, densidad de partícula o aparente y densidad del lecho o empaquetada. Se trata de la relación entre la masa y el volumen correspondiente sólo al sólido, a la partícula (incluyendo los poros), o a la partícula empaquetada en un lecho catalítico, respectivamente.
- Volumen de poros (cm^3/g). Es el volumen de los poros comprendidos en un gramo de sólido. Dependiendo del tamaño, la estructura del sólido puede considerarse macroporosa ($d_p > 50 \text{ nm}$), mesoporosa ($d_p 3\text{-}50 \text{ nm}$), y microporosa ($d_p < 3 \text{ nm}$). La distribución del tamaño de poros o porcentaje de cada tamaño también es una propiedad importante a considerar.

- Superficie específica (m^2/g). Es la superficie total (incluida la del interior de los poros) comprendida en un gramo de sólido. Suele distinguirse entre la superficie microporosa y la meso-macroporosa.

b) Propiedades Químicas.

- Composición química. Porcentaje en peso de los diferentes elementos en el catalizador.
- Concentración de centros activos. Se expresa como el número de centros activos por gramo de catalizador (g^{-1}), o también como superficie cubierta por centros activos por gramo de sólido (m^{-2}/g).
- Acidez, Brönsted o Lewis. Capacidad para dar protones o capacidad para capturar pares de electrones.
- Estado de oxidación. O estado químico o de valencia de las especies activas.
- Estructura química. Agrupamiento geométrico de los átomos.

c) Propiedades Catalíticas.

- Frecuencia de rotación (s^{-1}). Es el número de moléculas activas convertidas por centro activo catalítico y por segundo (TON o TOF).
- Selectividad. Es la cantidad o velocidad de producción de uno de los productos con relación al total de productos.
- Estabilidad. Se define como la pérdida de actividad en unas determinadas condiciones de reacción. Así, la velocidad de desactivación se expresa como la variación de la actividad por unidad de tiempo; la tolerancia a la desactivación como la actividad residual después de un período en condiciones desactivantes; o la tolerancia a los venenos como el inverso de la velocidad de desactivación.

2. Estructura del catalizador.

Típicamente, un catalizador heterogéneo soportado suele estar formado por tres componentes:

- a) Un portador de elevada área superficial, denominado habitualmente soporte.
- b) Promotores.
- c) Fase activa.

a) Soporte del Catalizador.

Un portador es una sustancia normalmente inerte sobre la que se dispersa un catalizador. En algunos casos el soporte puede contribuir a la actividad catalítica dependiendo de la reacción y las condiciones de reacción.

Algunas de las propiedades físicas y químicas de los soportes son: dispersión de la fase activa, volumen de poro que permita el acceso a reactivos y productos, una gran área superficial, una composición química estable, resistencia a altas temperaturas y choques térmicos, resistencia a la atrición, vibraciones.

Los materiales más utilizados como soportes son la alúmina y algunas sílices, destacando principalmente el uso de la primera en sus distintas fases.

(1) Soportes granulares.

Normalmente tienen forma de esferas o cilindros con diámetros comprendidos entre 1.4 y 4 mm. Su movilidad en el convertidor permite que el envenenamiento del catalizador tenga menor efecto y se manifieste más homogéneamente. También presentan una mayor resistencia a los choques térmicos, siendo, sin embargo, su mayor problema la atrición.

La evolución de este tipo de catalizadores se ha orientado hacia: el aumento de la superficie específica, el aumento del volumen de macroporo, la disminución del diámetro de soporte y la introducción de nuevas geometrías. Por lo tanto, las mejoras se han ido encaminando a un aumento de la superficie específica, una mejora en la difusión intraparticular, más eficacia en el arranque, mayor resistencia al envenenamiento, mejor resistencia a los choques térmicos.

(2) Soportes monolíticos.

El monolito es la estructura básica que le confiere la forma al catalizador. Tiene una estructura compuesta por múltiples canales de pared delgada que asemejan un panel de abeja. Su constitución puede ser cerámica o metálica. Sin embargo, las propiedades superficiales en cualquiera de los casos son muy deficientes, haciéndose necesario el uso de una capa de alúmina u otro material, que le confiere un volumen de poro, una superficie específica y una dispersión de la fase activa adecuada para este tipo de catalizadores. Esta configuración provoca menos pérdida de carga que la compuesta por los soportes granulares y tampoco presenta atrición. Sin embargo, presenta problemas de posible fusión a altas temperaturas, roturas por golpe y, además, el régimen dentro de los canales es fundamentalmente laminar, provocando mayor dificultad en la transferencia de materia

y energía. Su disposición fija ocasiona un envenenamiento heterogéneo longitudinal en el catalizador.

Existe una gran variedad de formas de celda. Esto ha provocado la introducción de una serie de parámetros que ayudan a definir un catalizador en función de las características del soporte, como son:

- La densidad de celdas se define como el número de celdas o canales por unidad de área transversal.
- El área transversal abierta es igual al área abierta de un canal individual multiplicada por la densidad de celdas (se expresa como porcentaje).
- El área superficial geométrica se obtiene a partir del área superficial por unidad de longitud de un determinado canal multiplicado por la densidad de celdas.

b) Promotores.

Los promotores son aquellas sustancias que mejoran la actividad de los catalizadores sin presentar por sí mismos una importante actividad catalítica o sin intervenir directamente en las reacciones.

c) Fase activa.

Es el catalizador propiamente dicho, es decir, la o las sustancias que permiten que la reacción se lleve a cabo más rápidamente. En la actualidad, generalmente se utilizan como fase activa metales nobles. No obstante, su alto coste ha generado una corriente de investigación importante orientada al estudio de la aplicación de los metales básicos como fase activa [28].

3. Nanocatalizadores.

El efecto de los catalizadores está muy relacionado con las superficies y esto es lo que debemos tomar en cuenta si queremos mejorar la eficiencia de una reacción química. Si el catalizador tiene mayor área superficial entonces hay más lugares donde los otros agentes químicos pueden enlazarse y reaccionar. Entre más pequeños son los objetos, su relación área superficial/volumen se incrementa y aumenta también la proporción de átomos cerca o en la superficie. Como consecuencia, al disminuir el tamaño de las partículas crece su reactividad, lo cual es el objetivo de los catalizadores. Debido a que el proceso de catálisis es controlado, hace que las reacciones sean más eficientes y en consecuencia más económicas [29].

E. Sol-Gel.

El proceso sol-gel es un método de síntesis en el cual, partiendo de precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, se obtiene un esqueleto del óxido mediante reacciones de hidrólisis y polimerización a baja temperatura, lo cual permite la síntesis de fases metaestables del óxido e incluso de sólidos mixtos órgano-inorgánicos. Las especiales características de los soles y geles permiten la síntesis de fibras, láminas, cadenas, geles y polímeros tridimensionales.

Una característica particular del proceso sol-gel es la posibilidad que ofrece de controlar el proceso de síntesis desde el precursor molecular al producto, lo cual supone la posibilidad de sintetizar nuevos materiales órgano-inorgánicos.

Éste proceso se puede definir como la elaboración de materiales cerámicos, geles o vidrios, a partir de la preparación de un sol y remoción del solvente empleado, el cual lo podemos observar en el siguiente esquema.

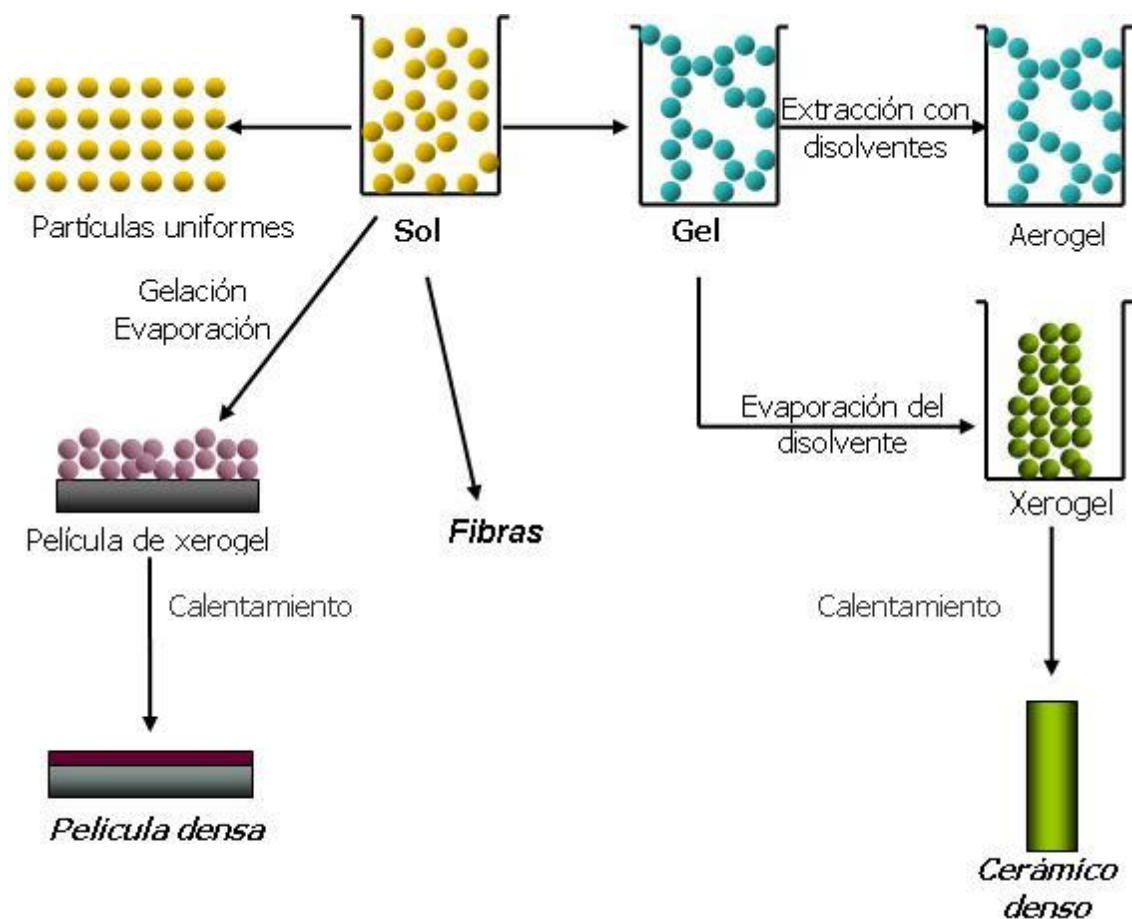


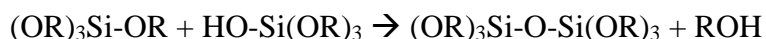
Figura 3. Representación esquemática de los procesos sol-gel usando distintas técnicas para obtener diferentes productos [30].

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, en donde el tamaño de las partículas varía de uno a 1,000 nm de diámetro. El sol puede prepararse a partir de un compuesto orgánico o inorgánico (por ejemplo alcóxidos y nitratos) y puede consistir de partículas de óxidos o cúmulos de polímeros.

Los precursores empleados en la preparación de un coloide consisten de un elemento metálico o metaloide rodeado de varios ligandos. Los ligandos más ampliamente utilizados son los alcóxidos; por ejemplo, el precursor de silicio es tetraetoxisilano, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, también conocido como tetraetil-ortosilicato o TEOS. Este precursor de silicio es muy popular porque reacciona rápidamente con el agua, en una reacción denominada de hidrólisis.



En esta reacción, R representa un protón u otro ligando. Si R es un alquil, entonces *OR es un grupo alcoxi y ROH es un alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua y de catalizador, la reacción puede completarse. Esto significa que todos los grupos OR son reemplazados por OH o están parcialmente hidrolizados. Cuando existe hidrólisis parcial las partículas se unen mediante la reacción de condensación:



En la primera reacción se liberan moléculas de agua y en la segunda de alcohol. Estas reacciones pueden continuar hasta formar grandes moléculas mediante un proceso de polimerización. La combinación de las reacciones de hidrólisis y de condensación determina la estructura del polímero.

Las propiedades y estructura del gel se establecen durante su envejecimiento con el líquido atrapado formando los poros a temperatura ambiente o bajo condiciones hidrotérmicas. Las reacciones que causan la gelación, también continúan después de alcanzar el punto de gelado, produciendo fortalecimiento, endurecimiento y contracción de la red. De igual forma, los procesos de disolución y co-precipitación pueden conducir a una estructura porosa o a la separación del material al ocurrir una mezcla de fases sólido-líquido, líquido-líquido o sólido-sólido. Estos factores tienen un gran efecto en el proceso de secado y sinterización del material.

El tiempo de residencia de la fase líquida durante la etapa de secado, permite la formación de una red de poros dentro de los geles poliméricos, favoreciendo la formación de una estructura sólida denominada esqueleto. Las dimensiones promedio de los poros y el espesor del esqueleto, dependen de la estructura que existe en el punto de gelado y de la contracción o distorsión que resulta del proceso de secado. Los geles secos, también llamados xerogeles o aerogeles, se distinguen de otros geles por su porosidad, su enorme área superficial, de 500 a 900 m^2/g y por ser transparentes o translúcidos [31].

Surfactante

Los surfactantes incorporados actúan como aditivos de control químico, reduciendo la tensión superficial de la disolución en mayor o menor grado, dependiendo de la longitud de la cadena de hidrocarburos del surfactante. La presión del líquido en los poros es proporcional a la tensión superficial y a la relación superficie/volumen de la capilaridad [32].

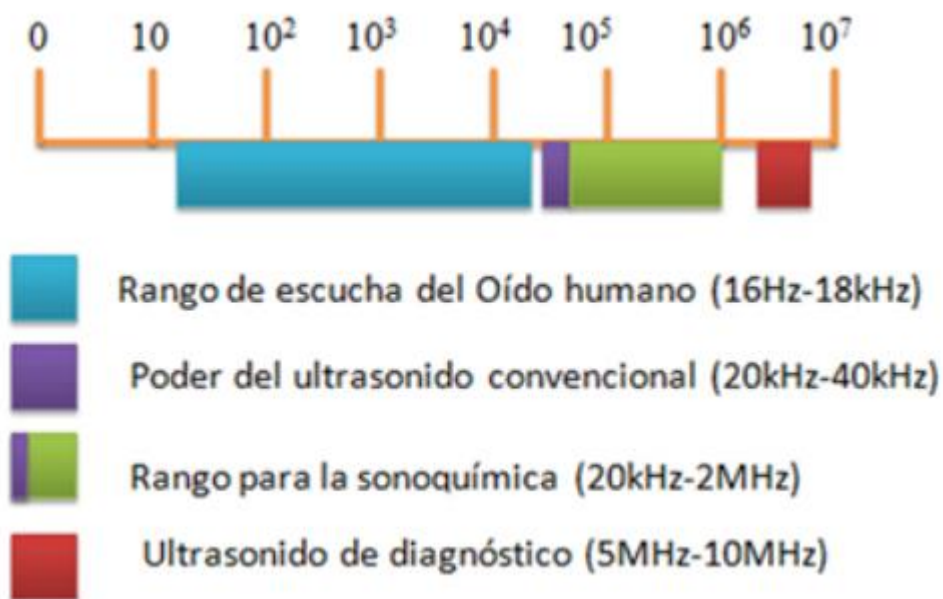
F. Sonoquímica.

La sonoquímica se define como el desarrollo de reacciones químicas que incluyen la presencia de una fase líquida y utilizando como fuente de energía el ultrasonido. El ultrasonido, todavía poco difundido, ha demostrado ser de gran utilidad en la Investigación para incrementar el rendimiento de reacciones, verificar nuevas rutas de síntesis y, en el área tecnológica, apoyando los procesos físicos (cristalización, dispersión...) y aquellos llamados de diagnóstico (medición de flujos, concentraciones).

En su aplicación, la sonoquímica genera dentro del líquido sonificado ciclos de compresión y expansión que producen burbujas de gas; éstas aumentan su tamaño en sucesivos ciclos hasta colapsar generando en este punto presiones de 2000 atm y temperaturas mayores a 5000°C. El fenómeno denominado "cavitación" resume esta parte del proceso.

El ultrasonido se define como el sonido cuya frecuencia y energía es mayor que aquella audible para el ser humano.

Tabla 3. Límites umbrales del sonido según su aplicación general [33].



La tecnología sonoquímica está basada en los efectos químicos que surgen cuando ondas de ultrasonidos de alta potencia se propagan en el medio de reacción, generando o, en su caso activando reacciones químicas como consecuencia de la introducción de la energía ultrasónica (de frecuencia y energía mayores a la audible para seres humanos).

Es la aplicación de ultrasonido para reacciones químicas y procesos. El mecanismo que causa efectos sonoquímicos en líquidos es el fenómeno de la cavitación acústica.

La cavitación puede definirse como la formación, crecimiento y colapso implosivo de gas o vapor dentro de una burbuja generada por someter un líquido a ondas de ultrasonido [34].

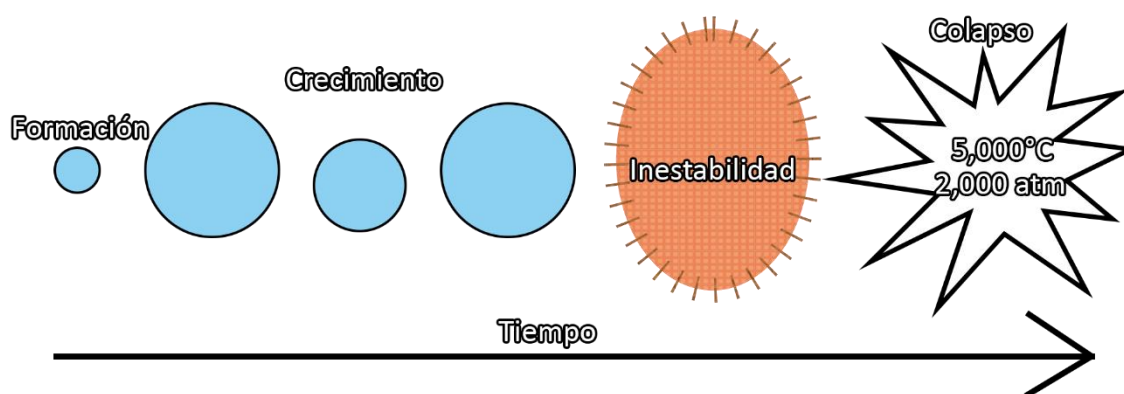


Figura 4. Representación de la cavitación en una burbuja

Los siguientes efectos sonoquímicos se puede observar en reacciones químicas y procesos:

- Aumento de la velocidad de reacción.
- Aumento de la producción de la reacción.
- Uso de energía más eficiente.
- Métodos Sonoquímicos para cambios en la vía de la reacción.
- Mejora del rendimiento de los catalizadores de transferencia de fase.
- Anulación de los catalizadores de transferencia de fase.
- Uso de reactivos de calidad habitual o técnica.
- Activación de metales y sólidos.
- Aumento de la reactividad de los reactivos o catalizadores.
- Mejora la síntesis de partículas.
- Recubrimiento de nanopartículas [35].

G. Mallas Moleculares Mesoporosas de Silice SBA-15.

1. El material mesoporoso SBA-15.

El material denominado SBA-15 (Santa Bárbara Amorfo No. 15), fue desarrollado por Dongyuan Zhao en la Universidad de California [36]. Tiene una estructura hexagonal de poros uniformes (honeycomb-like). Puede ser preparado en un amplio rango de tamaños de poro (4.6 nm a 30 nm) y espesores de pared de poro (3.1 nm a 6.4 nm). Esto se logra variando la temperatura (35 °C a 140 °C) y tiempo de reacción (11 h a 72 h) durante su síntesis. En ocasiones el tamaño de poro se puede modificar agregando un agente de hinchamiento como el 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno).

Tabla 4. Propiedades texturales de la SBA-15.

Propiedad	Característica
Área superficial	800-940 m ² /g
Diámetro de poro	4.6-30 nm
Volumen de poro	1 cm ³ /g

El surfactante se puede recuperar por extracción con un solvente (etanol) o se puede eliminar por calcinación, en ambos casos se obtiene un material altamente ordenado y con estabilidad térmica e higrotérmica.

La SBA-15 se sintetiza por el método sol-gel y por medio de un mecanismo neutral que involucra interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno entre surfactantes neutros (copolímeros anfifílicos de tres bloques) como agentes directores de estructura y precursores inorgánicos neutros (Figura 5). El papel del surfactante es el de guiar la formación de la estructura mesoporosa.

El copolímero de tres bloques es un surfactante que en solución tiene dos partes dentro de la misma molécula (un grupo de cabeza hidrofílico y una larga cola hidrofóbica) las cuales se agregan y auto-organizan de tal manera que minimizan el contacto entre sus extremos incompatibles [37] [38] [39].

Con la adición del precursor inorgánico, las especies inorgánicas participan en interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno con los grupos de cabeza del surfactante dando como resultado la formación de una mesoestructura (inorgánico-surfactante) ordenada de forma hexagonal.

Durante la etapa de madurado la mesoestructura se consolida adquiriendo sus características finales. Finalmente, el surfactante se elimina por extracción con un solvente o por calcinación para obtener el material mesoporoso ordenado.

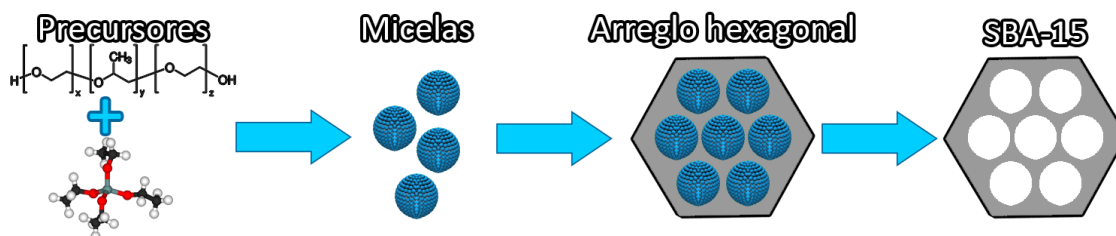


Figura 5. Mecanismo de síntesis del material mesoporoso SBA-15.

2. Incorporación de iones de Titanio en la SBA-15.

Las primeras incorporaciones de iones de titanio a la sílice mesoporosa SBA-15 fueron sintetizadas con cantidades variables de titanio a través de la impregnación húmeda incipiente con isopropóxido de titanio en etanol seguido de calcinación. Los resultados reportados sugieren que el titanio está presente en dos formas químicas diferentes y que sus cantidades relativas dependerán de la carga de titanio. A baja carga de titanio de 1% con respecto al átomo de silicio, los iones de titanio son mono atómicamente dispersados y el tamaño de los poros de la SBA-15 no se altera. Éste aislado de especies de titanio alcanza una concentración máxima alrededor de 6% con respecto al átomo silicio. A mayor carga de titanio, también se forma dióxido de titanio (anatasa). Los materiales con formación significativa de dióxido de titanio han reducido los diámetros de poro, lo que sugiere que existe el dióxido de titanio como una película delgada anclado dentro de los mesoporos de SBA-15.

El dióxido de titanio soportado sobre sílice amorfa ha sido estudiado como un catalizador y como un soporte catalítico. Se ha encontrado que la naturaleza y dispersión microestructural del dióxido de titanio es más bien dependiente en los procedimientos de preparación.

Como contrapunto a dióxido de titanio soportado, iones de titanio aislados también se han incorporado en los materiales de sílice cristalina microporosos y mesoporosos, esto es, óxidos de silicio con parte de los silicios sustituidos por titanio [40].

V. Desarrollo Experimental.

A. Material.

1. Reactivos.

A continuación se presenta la lista de reactivos utilizados para la síntesis del soporte y de los catalizadores:

• Tetraortosilicato	TEOS (Si(OC ₂ H ₅) ₄)	99 %, Aldrich
• Isopropoxido de Titanio (IV)	IPOTi (Ti{OCH(CH ₃) ₂ } ₄)	99 %, Aldrich
• Pluronic®	P123 (C ₃ H ₆ O.C ₂ H ₄ O) _x	99 %, Aldrich
• Ácido Clorhídrico	HCl	36.9 % V, J.T.Baker
• Agua Desionizada	H ₂ O*	High Purity
• Nitrato de cobalto (II) hexahidratado	(Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O)	99 %, Aldrich
• Molibdato de amonio tetrahidratado	((NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O)	99 %, Aldrich

*Conductancia específica a 25°C de $2.0 \times 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

2. Material y equipo.

- Parrillas de calentamiento con agitación.
- Material de vidrio común.
- Material de porcelana.
- Sonotrodo.
- Mufla.

B. Síntesis del Soporte Catalítico Mesoporoso SBA-15.

El material mesoporoso de sílice SBA-15 se sintetizó de acuerdo al procedimiento descrito por Flodström y Alfredsson (2003) y modificado por Nava y colaboradores (2007), utilizando el copolímero de tres bloques Pluronic (BASF, EO20-PO70-EO20, P123) como agente director de la estructura y tetraetil ortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich) como la fuente de sílice. Como fuente de energía, para la agitación y calentamiento, se aplicó directamente radiación ultrasónica de alta frecuencia.

El P123 (3.84 g) se disolvió en una solución de ácido clorhídrico 4M (60 mL) y agua desionizada (90 mL), aplicando directamente radiación ultrasónica de alta frecuencia (50 % de amplitud y 3 minutos de exposición). Una vez completamente disuelto el P123, se

inicia el proceso Sol-Gel mediante la adición del precursor de la sílice, el TEOS (11 mL). La reacción se realiza en 3 minutos a 35°C y con aplicación directa de la radiación ultrasónica de alta frecuencia.

Transcurrido este tiempo se efectuó el proceso de madurado, colocando el gel obtenido en un recipiente de polipropileno, se tapó y se colocó en la mufla durante 24 horas a una temperatura de 80°C sin agitación.

Al terminar se dejó enfriar y se recuperó el sólido por filtración. Se secó a temperatura ambiente y posteriormente a 110°C por 18 horas a una rapidez de calentamiento de 2°C/min.

Finalmente se calcinó a 550°C por 4 horas a una rapidez de calentamiento de 1°C/min.

La figura 7 muestra el esquema del proceso de preparación de la SBA-15 [41].

C. Modificación del Soporte Catalítico Mesoporoso SBA-15 con Ti.

Se incorporaron diferentes cantidades de titanio en la SBA-15 utilizando como precursor isopropóxido de titanio ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$, IPOTi, Aldrich, 99 %) en las siguientes relaciones molares Si/Ti: 80, 60, 40 y 20. Los materiales obtenidos se denominaron 80TiSBA-15, 60TiSBA-15, 40TiSBA-15 y 20TiSBA-15, de acuerdo a la relación molar de Si/Ti. La síntesis de cada uno de los materiales anteriores se realizó empleando el mismo procedimiento para obtener la SBA-15; pero la cantidad de titanio para cada relación molar se introdujo durante su preparación mezclando los precursores de sílice y titanio (TEOS + BOTi) y agregándolos gota a gota a la mezcla de surfactante, agua y HCl (síntesis directa). Se aplicó radiación ultrasónica de alta frecuencia (50 % de amplitud y 3 minutos de exposición) directamente a la mezcla de reacción. Los tiempos y temperaturas de reacción, madurado, secado y calcinado para preparar los soportes modificados con titanio fueron los mismos que se utilizaron en la síntesis de la SBA-15. La Figura 7 muestra igualmente un esquema de los procedimientos experimentales para la preparación de los soportes puros y modificados con titanio.

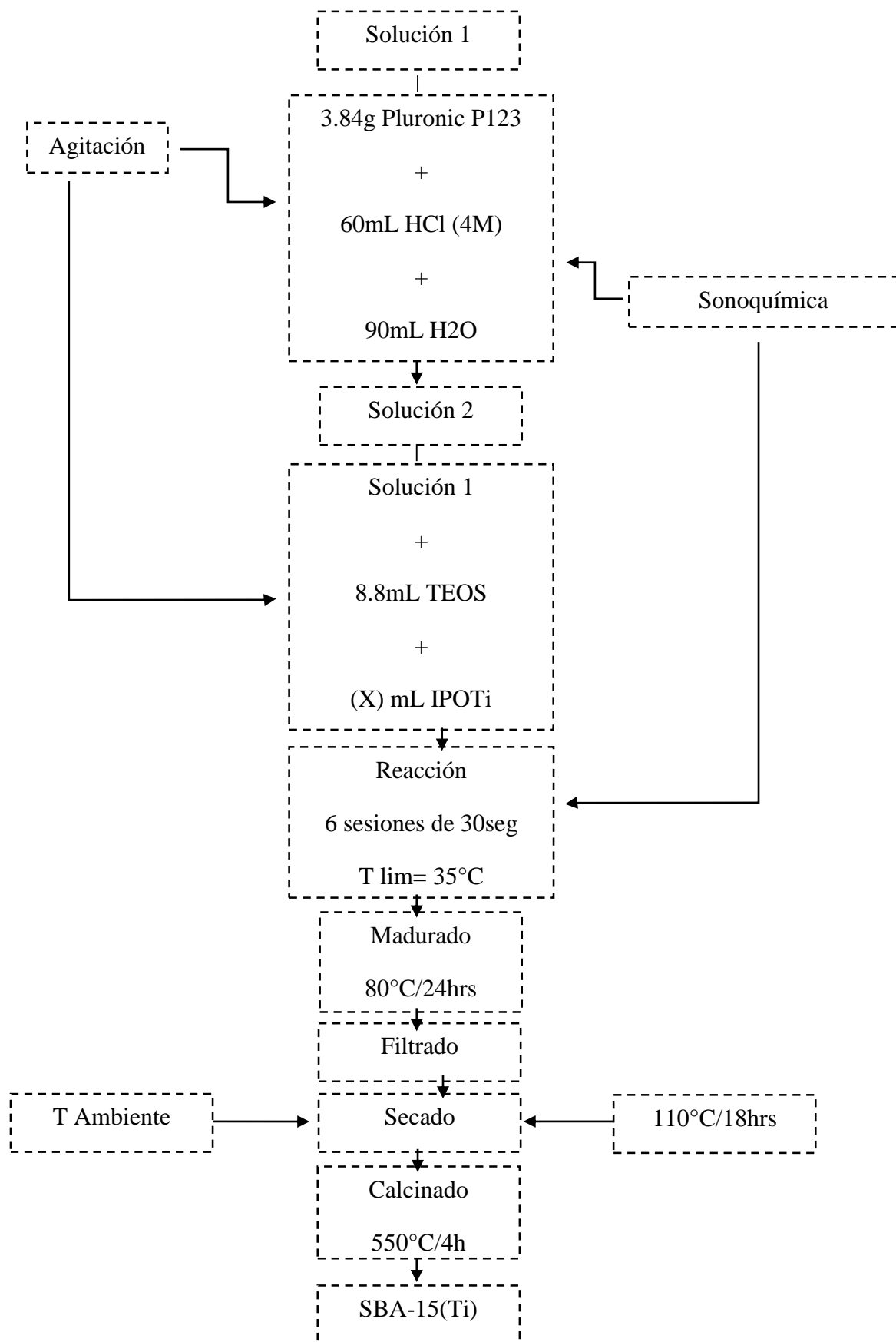


Figura 6. Procedimiento de síntesis del material mesoporoso SBA-15 puro y modificado con Ti.

D. Síntesis de los catalizadores.

Los precursores del cobalto y del molibdeno son el nitrato de cobalto (II) hexahidratado y molibdato de amonio tetrahidratado, respectivamente, ambos con una pureza de 99% y de la marca Sigma-Aldrich.

Se depositaran los metales de cobalto y molibdeno en los soportes puros y modificados con Titanio por el método de impregnación por exceso de solución, empleando una solución acuosa compuesta de molibdato de amonio tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99 %) y nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99 %). Una cantidad predeterminada de soporte se dispersará en la solución precursora de los metales activos (molibdato de amonio y nitrato de cobalto) mezclando constantemente el material para homogeneizarlo. Para finalizar su mezclado se introducirá el sonotrodo en intervalos de 1min hasta llegar a los 6min. El soporte impregnado se filtrara y dejara madurar por 18hrs a temperatura ambiente, se secara a 110 °C por 20 h (2 °C/min) y se calcinara a 500 °C por 4 h (1.5 °C/min).

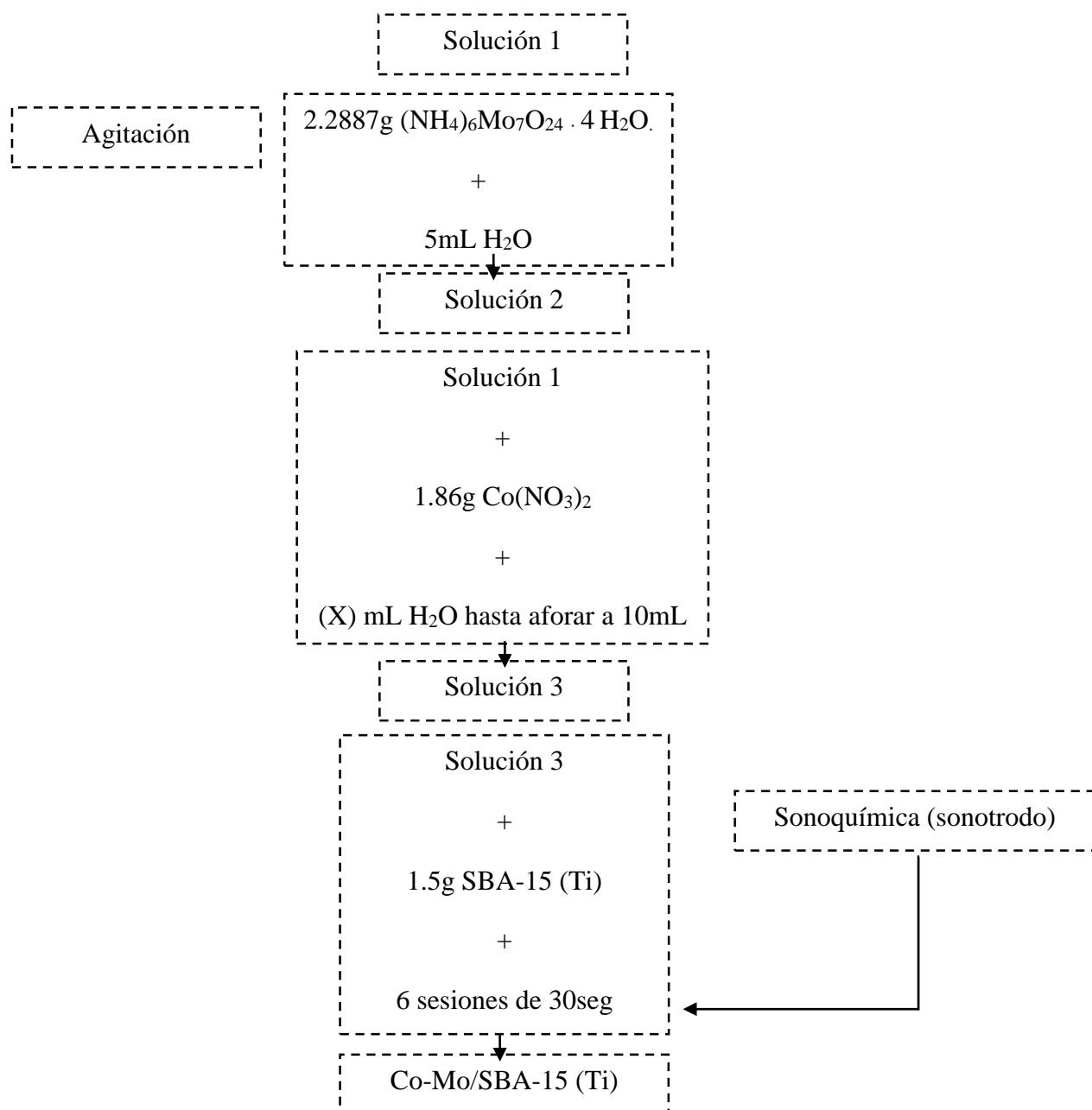


Figura 7. Procedimiento general de preparación de los catalizadores de CoMo soportado en SBA-15 y TiSBA-15.

E. Caracterización de soportes y catalizadores.

Con el propósito de obtener información acerca de las propiedades texturales, estructurales y electrónicas de los soportes y catalizadores, estos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas: Fisisorción de Nitrógeno a 77 K (SBET), Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD) en el rango Ultravioleta-Visible (UV-VIS) y Espectroscopia Micro Raman (MicroRaman).

1. Fisisorción de Nitrógeno a 77 K.

Las propiedades texturales de los soportes y catalizadores se determinaron por medio de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (N₂, Linde, U.A.P.), utilizando el método BET [42] para calcular el área superficial específica (SBET) y el método BJH [43] para calcular la distribución de tamaño de poro en un equipo Autosorb Modelo iQ2, de la marca Quantachrome. Las muestras fueron desgasificadas en vacío a 250 °C por 2 h antes de la adsorción de nitrógeno. La ecuación BET se aplicó en el rango de presión relativa de $0.05 < P/P_0 < 0.30$ para calcular SBET y el volumen de poro se determinó en $P/P_0 = 0.98$. Las distribuciones de tamaño de poro BJH se calcularon utilizando las ramas de desorción de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

2. XRD.

El análisis de difracción de Rayos-X de los soportes y catalizadores en su forma de polvos, se realizó para comprobar la formación de la estructura mesoporosa hexagonal en los soportes y para identificar fases cristalinas en los catalizadores. El estudio a bajos ángulos (SAXS) se realizó en un difractómetro de Rayos-X, Modelo D8 Advance, de la marca Bruker utilizando radiación monocromática CuK α en el rango 2θ de 0.5 ° a 5 °. El análisis a altos ángulos (WAXS) se realizó en un difractómetro de Rayos-X, Modelo D8 Advance, de la marca Bruker utilizando radiación monocromática CuK α y en el rango 2θ de 10° a 80°.

3. Espectroscopia de Ultravioleta-Visible.

Los espectros de reflectancia difusa en el rango ultravioleta-visible (200 nm a 800 nm) de los soportes y catalizadores se utilizaron para obtener información acerca del tipo de coordinación de los iones metálicos (Ti, Co, Mo). Los espectros se registraron en un espectrofotómetro de UV-VIS-NIR, Modelo Cary 5000, de la marca VARIAN, equipado

con una hemiesfera de integración. Para los espectros de los soportes, se tomó como referencia el soporte puro SBA-15 y para los catalizadores se tomó como línea base el soporte correspondiente de cada catalizador.

4. Espectroscopia Micro Raman.

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

F. Evaluación de la Actividad Catalítica.

1. Sulfuración de los metales soportados.

La sulfuración se realizó con el fin de realizar la conversión de los metales presentes en el catalizador (en forma de óxidos) en su forma catalíticamente activa que es en su forma de sulfuros (Figura 8).

Antes de llevar a cabo las reacciones de HDS de DBT, los catalizadores que se encuentran en su forma de óxidos, fueron sulfurados en un reactor de flujo continuo de lecho fijo de vidrio en forma de U, colocado en un horno eléctrico con una zona de calentamiento controlado y se hizo pasar una mezcla de H₂S/H₂ (10 % en volumen de H₂S) a 25 ml/min durante 3 horas a una temperatura de 400°C y a presión atmosférica



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

La reducción-sulfuración de los catalizadores se realizó en un horno tubular Thermolyne 21100.

2. Evaluación de las propiedades catalíticas.

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

Dentro de la literatura [44] describen que en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (Figura 9) pueden llevarse a cabo a través de dos rutas paralelas:

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

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

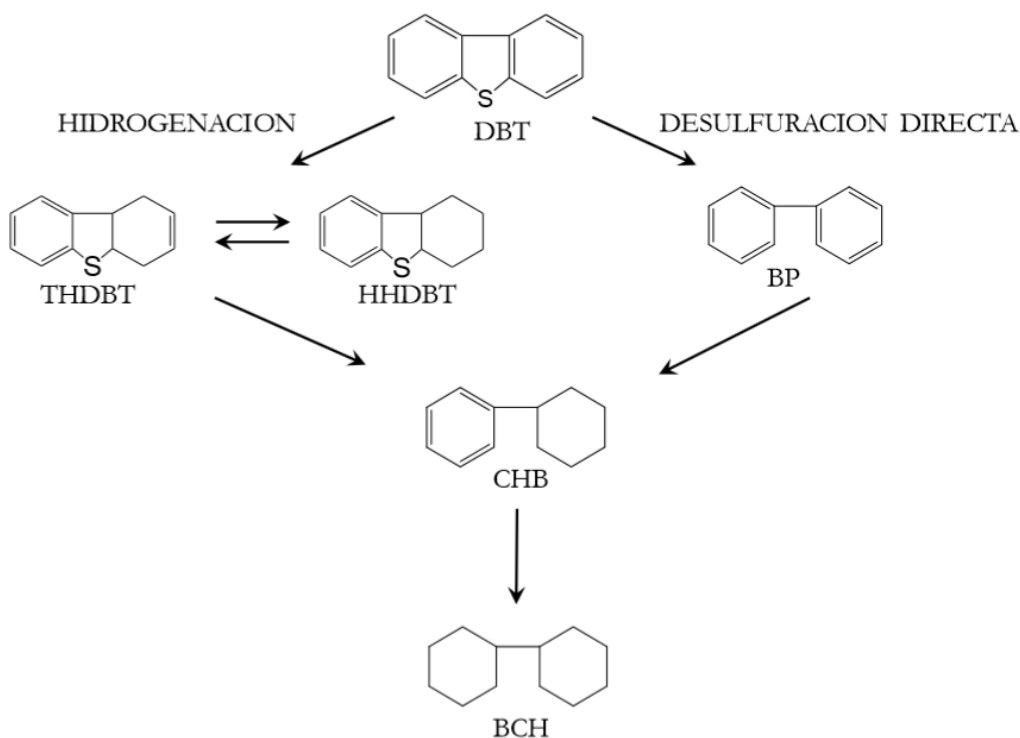


Figura 9. Mecanismo de reacción para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

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

Primeramente, se cargó al reactor una solución al 5 % en volumen de DBT en decalinas (cis y trans) y posteriormente se adicionó 1 g del catalizador sulfurado, manteniendo una atmósfera inerte. El reactor fue presurizado a 3.1 MPa (30.6 atm) con hidrógeno y calentado a 350°C. La reacción se llevó a cabo a 623 K por 5 horas.

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

Con fines comparativos se realizó la evaluación de la actividad catalítica de un catalizador comercial (Co-Mo/ γ -Al₂O₃, Lummus Global Inc.) sulfurado y evaluado en las mismas condiciones que los demás catalizadores.

VI. Resultados y discusión.

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

A. Soportes SBA-15 y TiSBA-15.

1. Fisisorción de Nitrógeno a 77 K.

En la Figura 10 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los soportes SBA-15 puro y sus modificaciones con titanio TiSBA-15. Estos materiales presentan isothermas de tipo IV y una curva de histéresis tipo H2, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [45]. Sin embargo, el ciclo de histéresis formado entre las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de nuestros materiales de SBA-15 y TiSBA-15, preparados mediante la aplicación directa de la radiación ultrasónica de alta frecuencia, se debe fundamentalmente a la presencia de mesoporos con tamaño y forma no uniformes. Estas curvas de histéresis son características de un efecto de “percolación” causado por la aplicación de la radiación ultrasónica de alta frecuencia, formando poros tipo cuello de botella (ink-bottle) [46] [47]. Sin embargo, las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de nuestros soportes son en alguna medida similares a las reportadas en la literatura para el material mesoporoso SBA-15 [48] [49] [50] [51].

Es importante mencionar que la SBA-15 y TiSBA-15 preparadas por el método convencional, presentan ciclos de histéresis que son característicos de materiales mesoporosos con tamaño y forma uniformes.

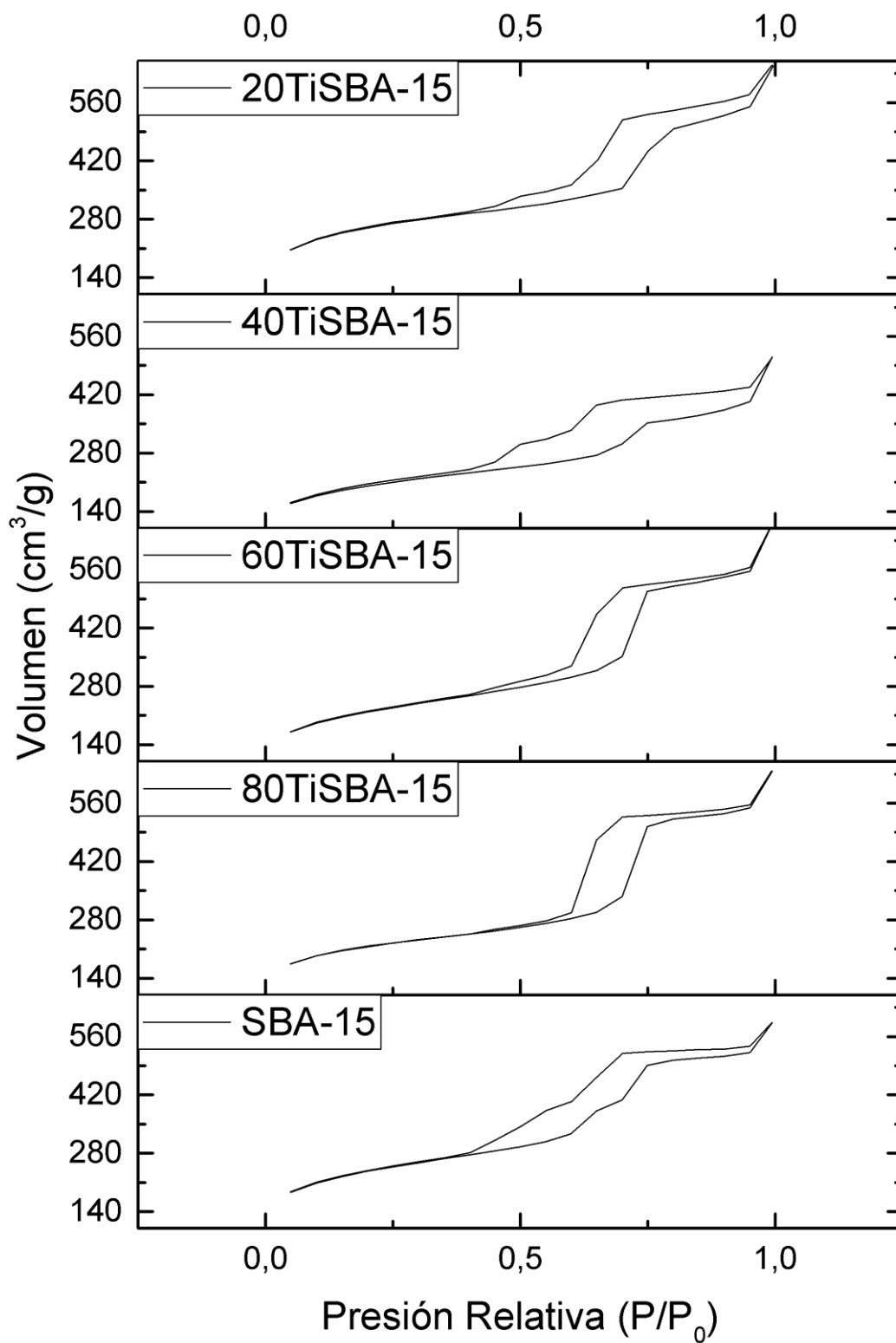


Figura 10. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K de los soportes.

La Figura 11 muestra las distribuciones de tamaño de poro calculadas por el método BJH de los soportes puros y modificados con titanio. Todas las muestras presentan una distribución amplia y bimodal en el diámetro de poro, centrados aproximadamente en 3.8 nm y 5.6 nm, destacando el efecto de la aplicación de la radiación ultrasónica de alta frecuencia, en la generación de mesoporos de forma y tamaño no uniformes. Estos resultados indican que la modificación del soporte con diferentes relaciones de titanio no desintegra la estructura mesoporosa de la SBA-15.

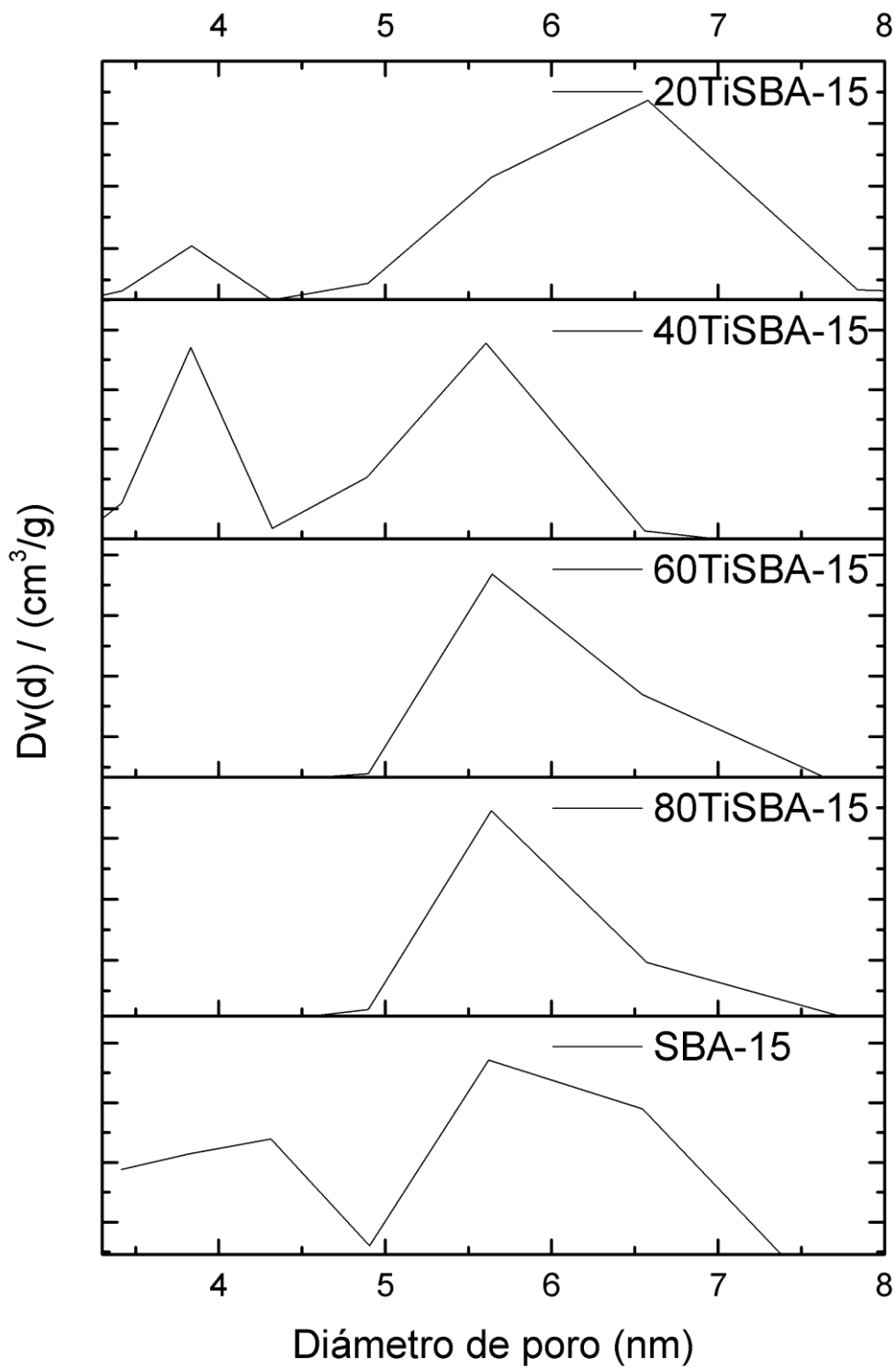


Figura 11. Distribución de tamaño de poro de los soportes.

Un resumen de las áreas superficiales específicas y de los volúmenes de poro promedio de los soportes de SBA-15 y TiSBA-15 se presenta en la Tabla 5. El área superficial específica y el volumen de poro promedio disminuyen ligeramente después de la impregnación de los óxidos metálicos. Esta disminución está relacionada con la formación de partículas de las especies soportadas, que en algunas ocasiones bloquean los poros de la SBA-15 y de TiSBA-15. Estos resultados indican claramente que la aplicación directa de la radiación ultrasónica de alta frecuencia provoca una alta dispersión de los iones de titanio en la red de la sílice.

Tabla 5. Propiedades de soportes.

SOPORTE TiSBA-15	AREA SUPERFICIAL m²/g	VOLUMEN DE PORO cm³/g
20TiSBA-15	757.517	0.900
40TiSBA-15	681.298	0.009
60TiSBA-15	740.490	0.878
80TiSBA-15	714.633	0.924
SBA-15	796.618	0.749

2. Espectroscopia Ultravioleta-Visible.

La Figura 12 muestra los espectros de reflectancia difusa en el rango ultravioleta-visible de los soportes puro y modificado con titanio. Todos los soportes modificados con titanio, 80TiSBA-15, 60TiSBA-15, 40TiSBA-15 y 20TiSBA-15 presentan un espectro muy similar, exhibiendo una amplia e intensa banda centrada alrededor de 214 nm. De acuerdo a la literatura [51] [52] [53] la transición de transferencia de carga alrededor de (210-220) nm caracteriza especies aisladas de titanio en coordinación tetraédrica. Esto indica que el titanio se integró en la red de sílice de los materiales TiSBA-15 formando el enlace Si-O-Ti.

Es importante mencionar que cuando el soporte 20TiSBA-15 (que corresponde a la relación atómica de Si/Ti de 20) se prepara por el método convencional su espectro muestra la misma banda principal alrededor de 214 nm y otra muy débil alrededor de (300-325) nm centrada en 310 nm, la cual se asigna a nanopartículas de TiO₂ anatasa [51] [54] [55]. Estos resultados indican que se forman pequeñas cantidades de pequeños cúmulos (clusters) de TiO₂ anatasa en la muestra 20TiSBA-15 preparada por el método convencional.

Por lo tanto, queda claro que la aplicación directa de la radiación ultrasónica en la preparación de los soportes de TiSBA-15, permite que el titanio se integre en la red de la sílice.

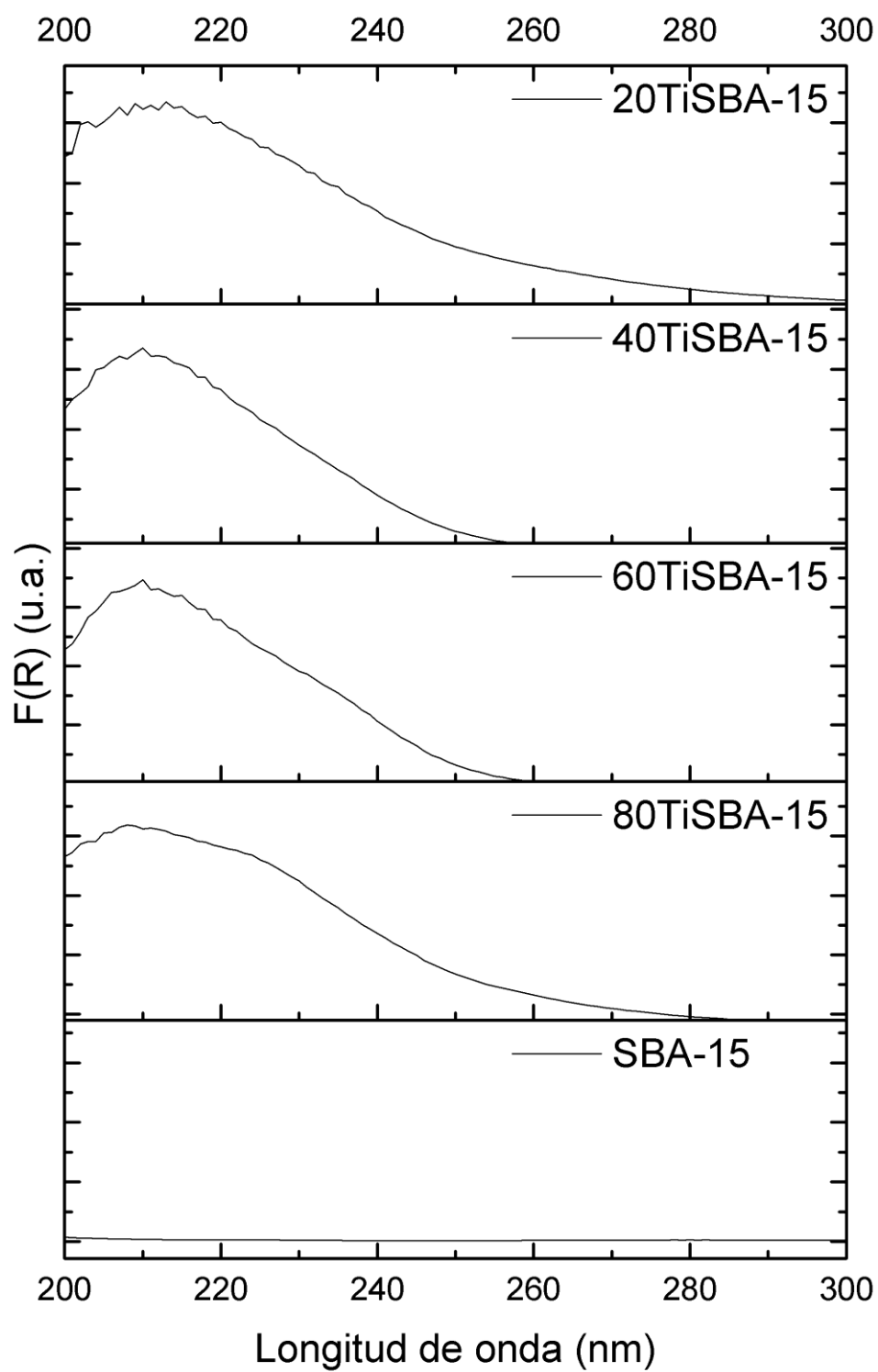


Figura 12. Espectros de reflectancia difusa en el rango ultravioleta-visible en los soportes.

B. Co-Mo soportados en SBA-15 y TiSBA-15.

1. Fisisorción de Nitrógeno a 77K.

En la Figura 13 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los soportes SBA-15 puro y sus modificaciones con titanio TiSBA-15 impregnados con los catalizadores basados en Co-Mo.

El ligero desplazamiento en el ciclo de histéresis (tipo H2) de estas muestras indica la presencia de poros con estructuras de tipo cuello de botella (ink-bottle). La explicación de esto es debido a que después de la impregnación de los catalizadores, el proceso de desorción de moléculas N_2 se produce a una presión relativa más baja que la de los soportes puros (y modificados con titanio), lo que indica que la desorción de las moléculas de N_2 de los poros más grandes es retardada por los cuellos que son pequeños.

En cuanto al proceso de adsorción de N_2 el cambio es muy poco, esto indica que el cambio en el cuerpo de los poros después de la impregnación de los catalizadores es mínimo. Los tamaños de poro son presentados en la figura 14, esta gráfica confirma que la boca de los poros se ha reducido (se aprecia un ligero desplazamiento).

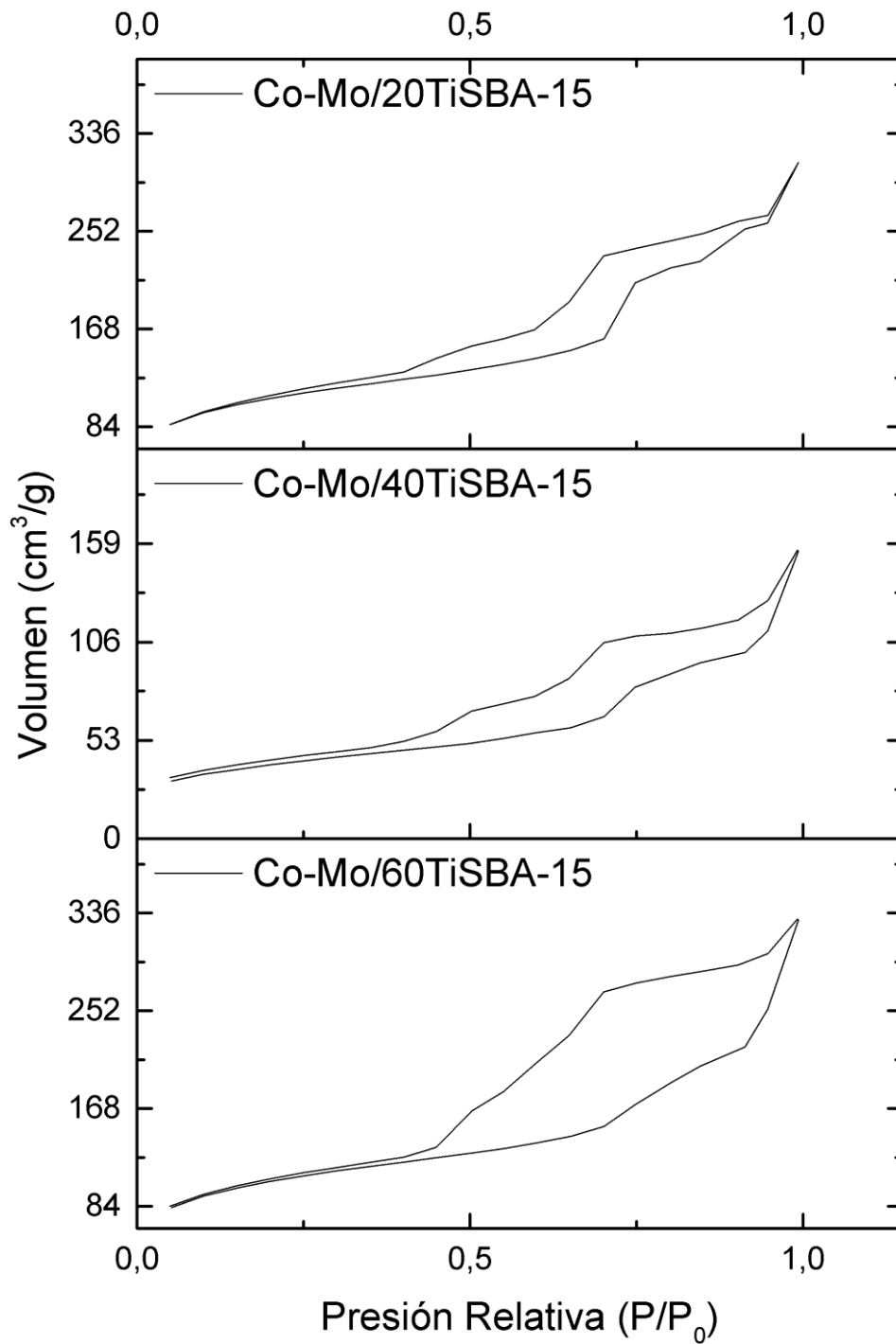


Figura 13. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K de los soportes con catalizadores.

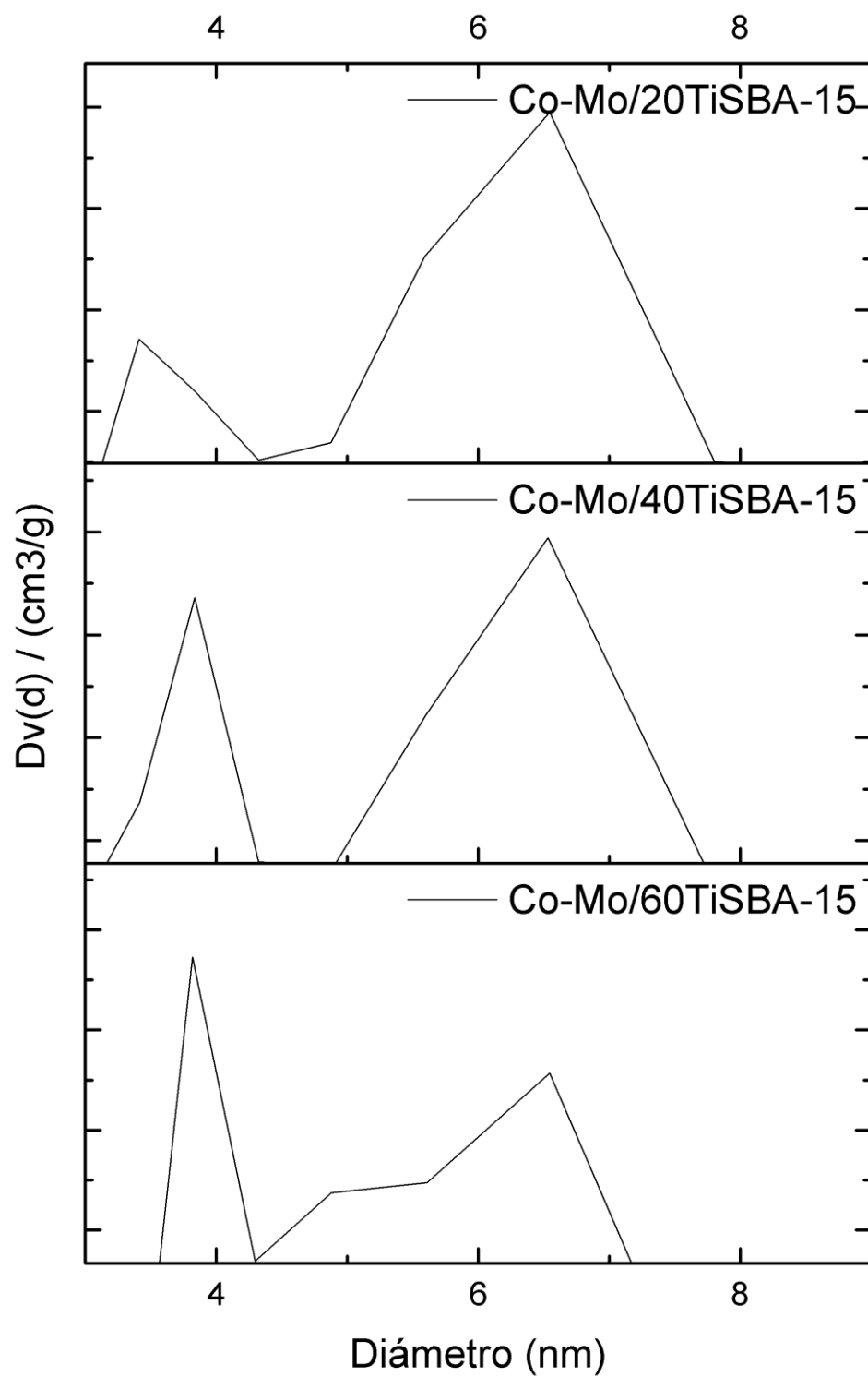


Figura 14. Distribución de tamaño de poro de los soportes con catalizadores.

2. XRD.

En la Figura 15 se muestran los patrones de Difracción de Rayos-X a altos ángulos de los catalizadores de CoMo soportados en SBA-15 y TiSBA-15. Todos los difractogramas de los catalizadores muestran las reflexiones en $2\theta = 25, 27$ y 38 correspondientes a la fase β -CoMoO₄ (JCPDS-ICDD 21-868).

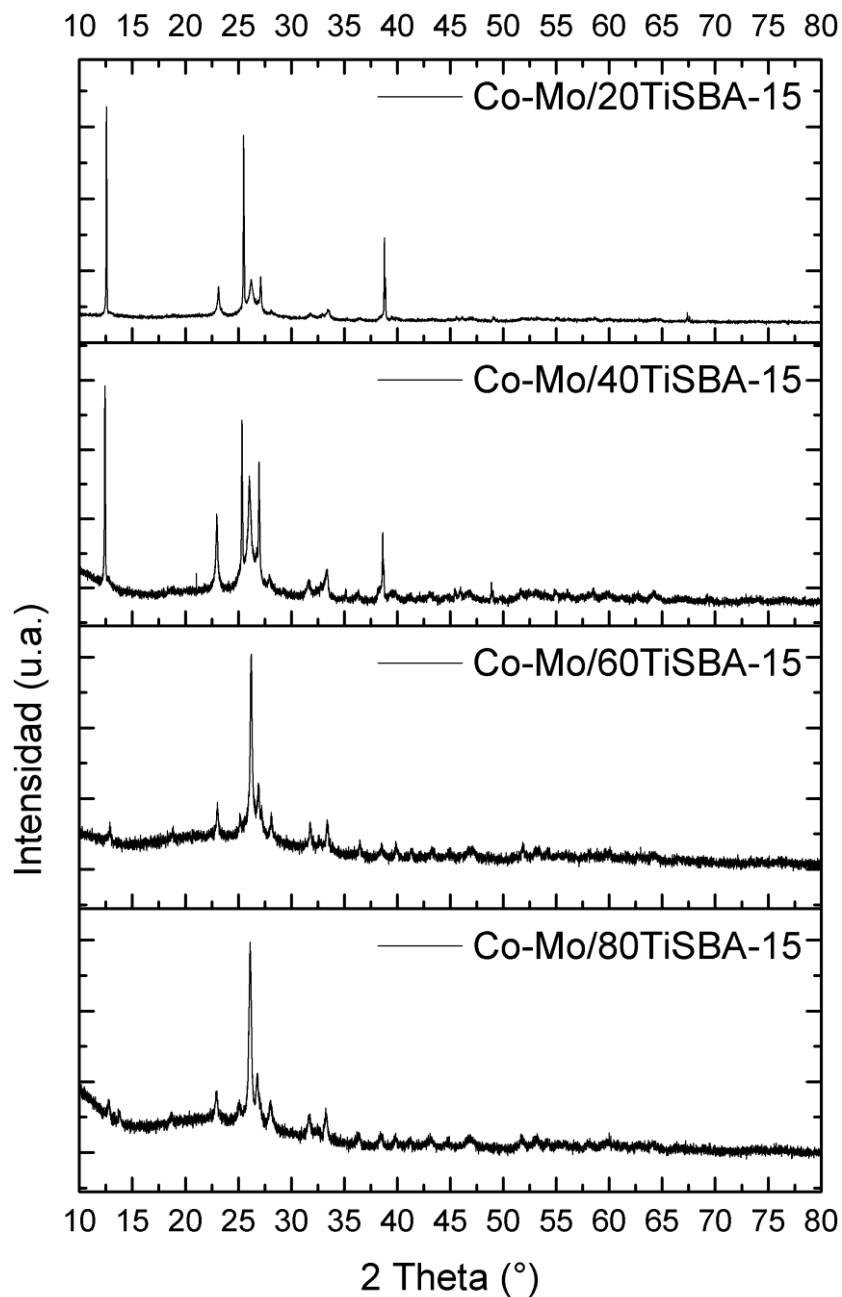


Figura 15. Patrones de Difracción de Rayos-X a altos ángulos de los catalizadores.

3. Análisis de Espectroscopia por UV-Vis.

Los espectros de UV-Vis de los catalizadores calcinados y en forma de óxidos se muestran en la Figura 16. Independientemente del contenido de Ti todos los catalizadores muestran dos fuertes bandas alrededor de 200-270 nm y 280-330 nm. La primera implica la presencia de una transferencia de carga ligante-a-metal que involucra sitios aislados de metal de transición que de acuerdo a la literatura corresponde al Mo en coordinación tetraédrica, tal como en el grupo MoO_4 [56], que es diferente al cristal de MoO_3 [57]. La segunda se asigna en la literatura a la transición de transferencia de carga ligante-a-metal $\text{O}_2\text{-Mo}^{6+}$ de iones de molibdeno teniendo coordinación octaédrica.

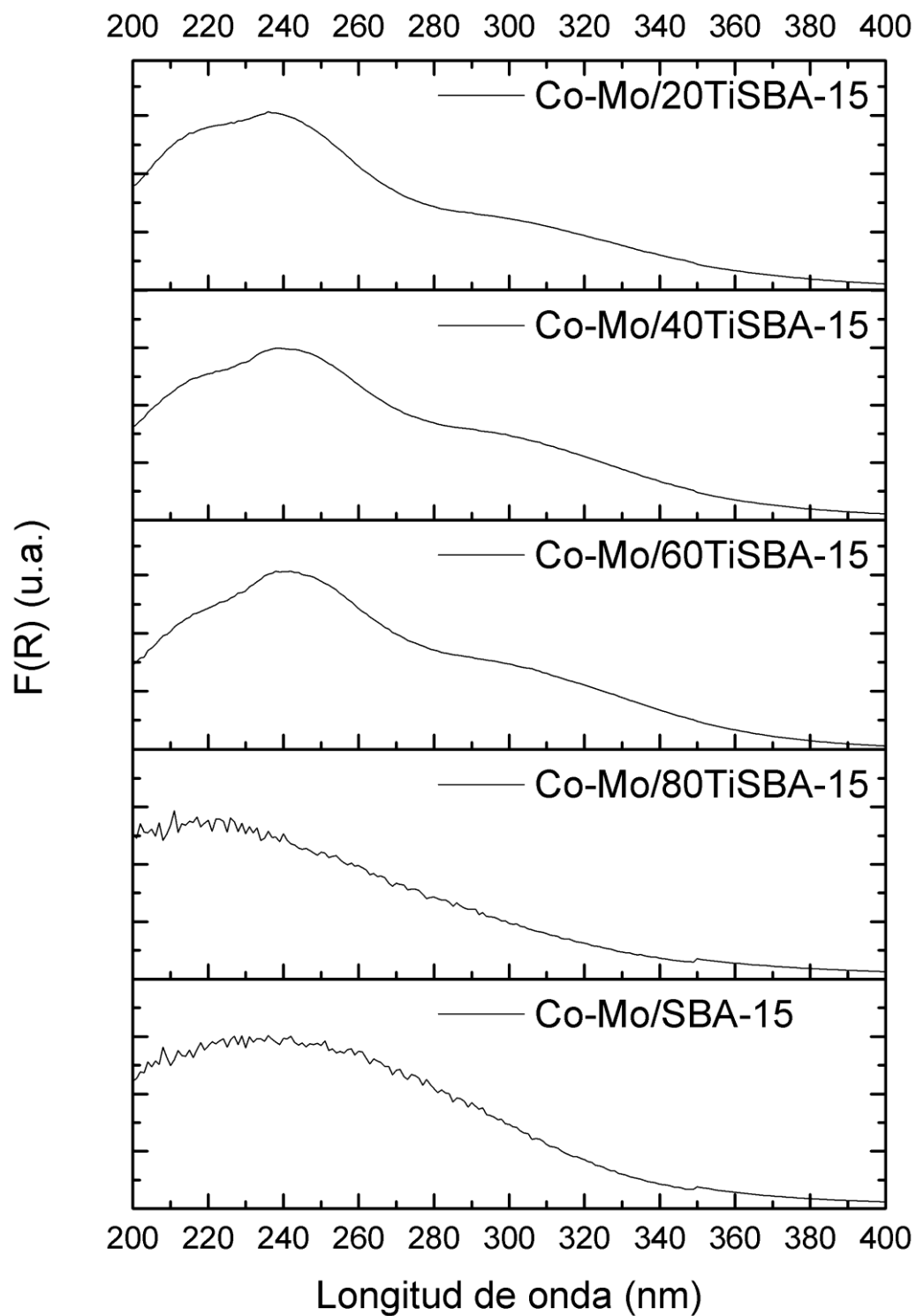


Figura 16. Espectros de UV-Vis de los catalizadores calcinados y en forma de óxidos.

4. Espectroscopia Micro Raman.

La Figura 17 muestra los espectros de Raman de los catalizadores en su forma de óxidos. Todos los catalizadores tienen espectros similares y presentan un pico principal alrededor de los 941 cm^{-1} . Los catalizadores de CoMo/SBA-15, CoMo/60TiSBA-15 y CoMo/40TiSBA-15 presentan un hombro en 969 cm^{-1} . Estos picos se han asignado al estiramiento simétrico del enlace Mo=O de especies de óxido de Mo coordinados octaédricamente [58] [59] [60] [61] [62] [63] [64]. El pico a 941 cm^{-1} se atribuyen a los cúmulos (cluster) de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y el pico a 969 cm^{-1} se atribuye a los cúmulos de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Se ha demostrado que tales especies de Mo interactúan débilmente con el soporte, resultando en una más alta reducibilidad y mayor actividad catalítica en la reacción de HDS del DBT [58] [59] [60] [64].

Los catalizadores con las relaciones molares de Si/Ti de 80 y 20 mostraron este principal pico (941 cm^{-1}) con la más alta intensidad. Estos resultados demuestran que la especie superficial dominante en todos los catalizadores son las especies de óxido de Mo coordinados octaédricamente, tales como los cúmulos de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Uno podría esperar que la formación de tales cúmulos incrementara la actividad catalítica. Retornaremos a este punto en la discusión de los resultados de actividad catalítica.

Para todos los catalizadores, se encontraron hombros alrededor de 880 , 820 y 668 cm^{-1} ; el primer pico refleja las vibraciones de estiramiento del enlace Mo-O-Co que corresponden a las especies de molibdato de cobalto [58] [59] [60] [62] [64] y los últimos dos picos reflejan el enlace Mo-O-Mo en el trióxido de molibdeno (MoO_3) ortorrómbico, indicando la presencia de pequeñas cantidades de óxido de Mo polimerizado en la superficie de los soportes. Se ha demostrado que estas especies de MoO_3 ortorrómbico interactúan más fuertemente con el soporte, dando como resultado un menor grado de reducibilidad y en consecuencia menor actividad catalítica en la HDS del DBT.

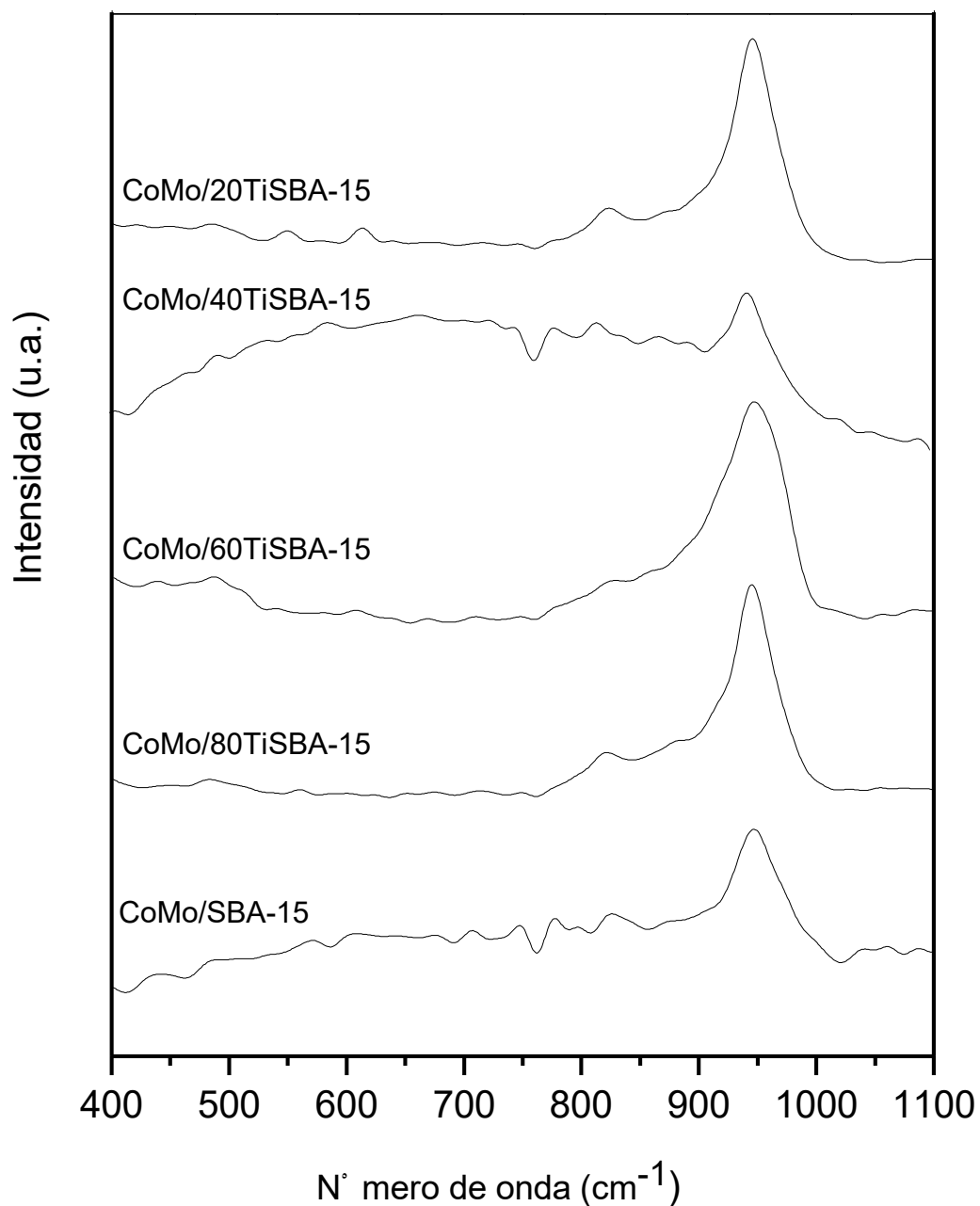


Figura 17. Espectros de Micro Raman de los catalizadores calcinados.

5. Evaluación de las propiedades catalíticas de los catalizadores de CoMo/TiSBA-15.

Se utilizó la reacción de HDS del dibenzotiofeno (DBT) para determinar el comportamiento de los catalizadores sulfurados de CoMo/TiSBA-15, a una temperatura de 350°C y a una presión de hidrógeno de 3.1 MPa.

Los productos de la reacción de HDS del DBT, identificados por cromatografía de gases, para todos los catalizadores de Co-Mo, fueron principalmente bifenilo (BF), ciclohexilbenceno (CHB) y tetrahidrobenzotiofeno (THDBT). No se identificaron los productos del hidrocraqueo, tales como benceno y ciclohexano.

En la Tabla 6 se muestra un resumen de la conversión total del DBT y de la distribución de productos a las 5 h de reacción, para todos los catalizadores. Con el propósito de comparación, también se incluye en la tabla los resultados obtenidos del catalizador comercial. La Figura 18 muestra estos mismos resultados en una representación de gráfica de barras.

Tabla 6 Conversión del DBT (%)	
Catalizador	(%) de conversión de DBT
CoMo/SBA-15	54.00
CoMo/80TiSBA-15	69.00
CoMo/60TiSBA-15	58.00
CoMo/40TiSBA-15	37.00
CoMo/20TiSBA-15	70.00
Catalizador comercial CoMo/γ-Al₂O₃	53.50

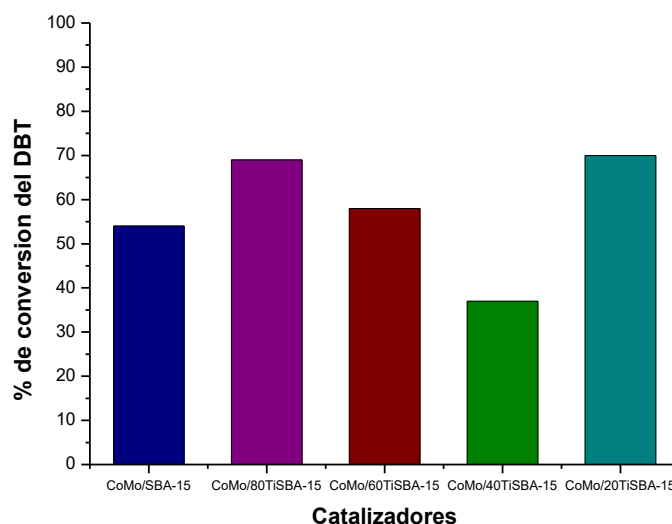


Figura 18 Conversión del DBT (%).

Para todos los catalizadores, incluyendo el comercial, BF fue el producto principal, también se obtuvo una cantidad importante de CHB y una pequeña cantidad de THDBT.

Se puede ver que los catalizadores que contienen titanio (CoMo/TiSBA-15), excepto el catalizador de CoMo/40TiSBA-15, dieron más alta conversión de DBT que el catalizador libre de titanio, CoMo/SBA-15 y el catalizador comercial CoMo/ γ -Al₂O₃. Los catalizadores de CoMo/80TiSBA-15 y CoMo/20TiSBA-15, mostraron la más alta actividad catalítica. Se puede ver también, que el catalizador de CoMo/40TiSBA-15 mostró la más baja actividad catalítica.

Por otro lado, en las Figuras 19-23 se muestran los perfiles de las distribuciones de los productos de la reacción y del reactivo (DBT), para todos los catalizadores. En ellos se ve claramente que todos los catalizadores muestran 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 del 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 hidrogenación de los catalizadores, etapa que se lleva a cabo mediante la hidrogenación directa de uno de los anillos bencénicos del DBT. También, se muestra que el THDBT se convierte en CHB mediante desulfurización y representa la ruta de hidrodesulfuración del DBT.

Resulta claro que el CHB se forma preferentemente por la desulfurización del THDBT, aunque no podemos descartar la posibilidad de que parte del CHB se forme, también, mediante la hidrogenación del BF.

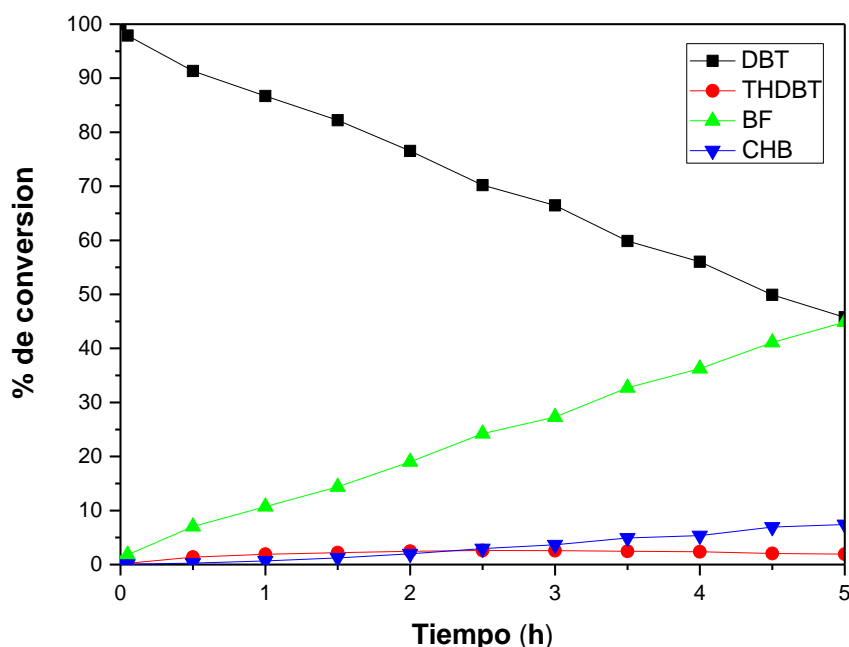


Figura 19. Distribución de los productos a 5 h de reacción en la HDS del DBT para el catalizador CoMo/SBA-15.

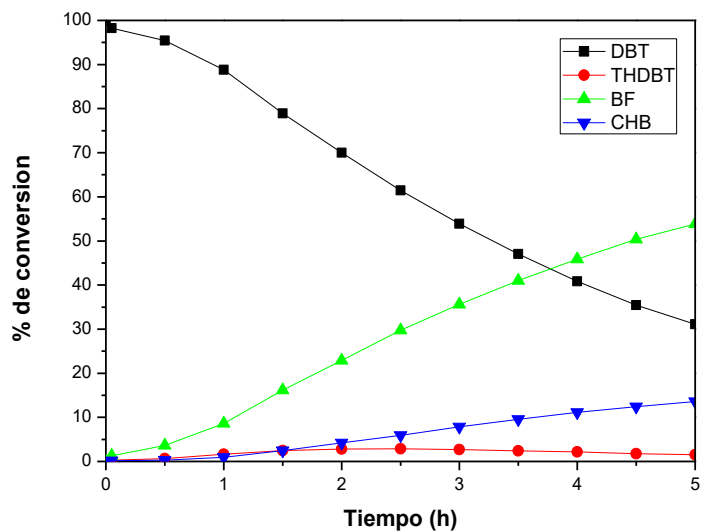


Figura 20. Distribución de los productos a 5 h de reacción en la HDS del DBT para el catalizador CoMo/80TiSBA-15.

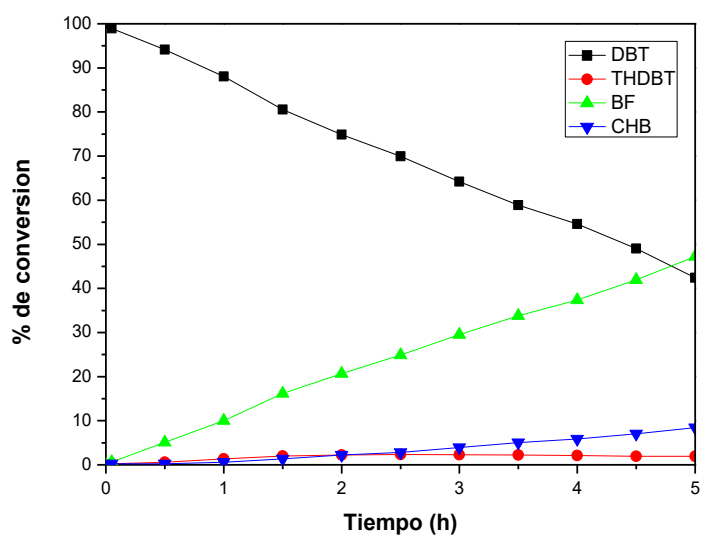


Figura 21. Distribución de los productos a 5 h de reacción en la HDS del DBT para el catalizador CoMo/60TiSBA-15.

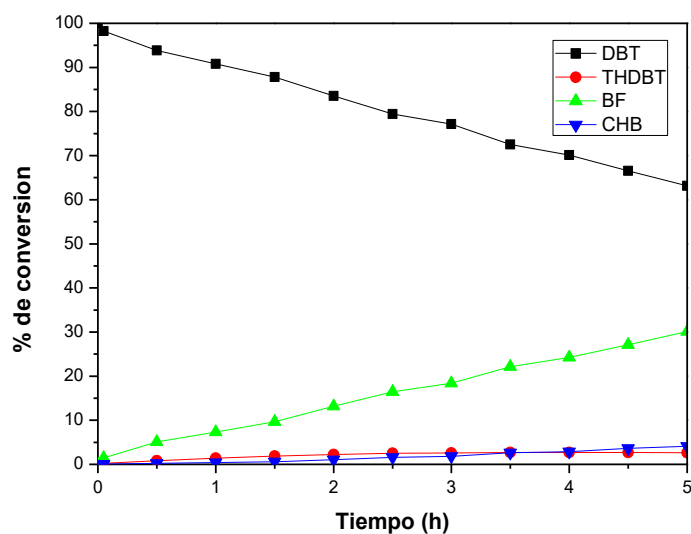


Figura 22. Distribución de los productos a 5 h de reacción en la HDS del DBT para el catalizador CoMo/40TiSBA-15.

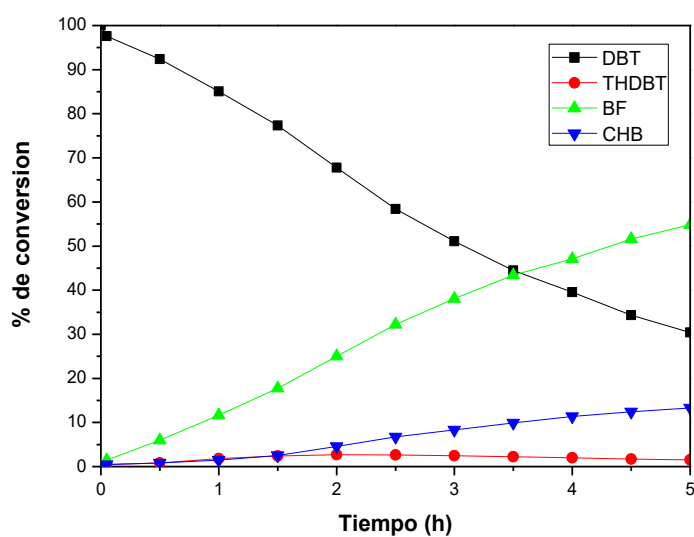


Figura 23. Distribución de los productos a 5 h de reacción en la HDS del DBT para el catalizador CoMo/20TiSBA-15.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 6 y en las Figuras 19-23, el esquema de la reacción de HDS del DBT, se ajusta al esquema de reacción que se muestra en la Figura 9.

Los resultados de Difracción de Rayos-X, UV-vis y Micro Raman permiten atribuir la más alta actividad de los catalizadores de CoMo/80TiSBA-15 y CoMo/20TiSBA-15, a la presencia de óxidos de molibdeno en coordinación octaédrica, como especies superficiales dominantes, y que corresponden al cúmulo de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Estas especies

superficiales de Mo interactúan débilmente con el soporte, dando como resultado una alta dispersión de estas especies en la superficie del soporte, lo que a su vez ocasionaría una alta sulfuración de estas especies y en consecuencia en una alta actividad catalítica.

Por el contrario, los resultados de Difracción de Rayos-X, UV-vis y Micro Raman del catalizador que mostró la más baja actividad, CoMo/40TiSBA-15, presentó la formación de una cantidad apreciable de polimolibdatos (MoO_3 ortorrómbico), los cuales interactúan más fuertemente con el soporte, lo que provocaría un menor grado de sulfuración de estas especies y entonces una menor actividad catalítica.

Tabla 7. Resultados obtenidos en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Catalizador	% en peso				Conversión
	DBT	BF	THDBT	CHB	% en peso
CoMo/SBA-15	45.76	44.70	1.90	7.40	54.00
CoMo/80TiSBA-15	31.09	53.90	1.50	13.60	69.00
CoMo/60TiSBA-15	42.40	47.50	2.0	8.50	58.00
CoMo/40TiSBA-15	63.17	30.20	2.70	4.1	37.00
CoMo/20TiSBA-15	30.39	55.00	1.50	13.50	70.00
CoMo/ γ - Al_2O_3	46.43	35.00	3.30	15.20	53.50

VII. Conclusiones.

Se lograron sintetizar las mallas moleculares mesoporosas de SBA-15 y sus modificaciones con distintas relaciones de iones de Titanio incorporados a la red, aplicando radiación ultrasónica de alta frecuencia, gracias a esta técnica se lograron reducir los tiempos de reacción y síntesis en comparación con el método convencional. Las isotermas obtenidas en estos materiales corresponden al tipo IV de acuerdo a la IUPAQ y presentan una curva de histéresis tipo H2, lo cual indica que el material obtenido fue el esperado, un material mesoporoso, al cual por medio del método BJH se comprobó que contaba con diámetros de poro entre 3 y 7 nm.

El análisis por espectroscopia de reflectancia difusa en el rango UV-Vis muestra que los iones de Titanio fueron exitosamente incorporados a la red y no se aglomeraron (formando clusters) fuera de la red de la sílice ya que no se presentó la señal característica de cúmulos de anatasa (principal producto secundario en este tipo de síntesis), lo cual podemos atribuir a que la síntesis fue asistida por radiación ultrasónica y no utilizando el método convencional de agitación y calentamiento.

En cuanto a la síntesis de los nanocatalizadores y su impregnación sobre los soportes SBA-15 y TiSBA-15, los resultados de fisisorción sugieren que existe una alta deposición

por parte del Cobalto y Molibdeno, ya que la reducción en el volumen admitido por los poros de todo el material se redujo considerablemente, así mismo se observó que el tamaño de poro fue ligeramente modificado debido a la fijación del catalizador en las paredes del material. Las pruebas de reflectancia difusa muestran un desplazamiento de las bandas respecto a los soportes puros, estas bandas son atribuidas a las especies de cobalto y molibdeno que están en el soporte. En el análisis por XRD se aprecia que la estructura presente de los catalizadores es la β -CoMoO₄, es el segundo análisis que no muestra rastro de la presencia de TiO₂ en su fase anatasa, por lo que podemos corroborar que el Titanio está incorporado en la red de nuestro material.

VIII. Bibliografía.

- [1] R. Philp, *Treatise on Geochemistry. Formation and Geochemistry of Oil and Gas.*, 2003, pp. 223-256.
- [2] F. Kramer, *Educació ambiental para el desarrollo sostenible*, 2003.
- [3] Á. Mazarrasa, «Asociación Española de Operadores de Productos Petrolíferos,» 06 Mayo 2013. [En línea]. Available: http://www.aop.es/Informes/informes_sector/INSTITUTO_CATALAN_ENERGI A_06032013.pdf. [Último acceso: 05 Mayo 2016].
- [4] D. D.-G. C. D. S. K. D. Trong On, «Perspectives in Catalytic Applications of Mesostructured Materials. In: *Applied Catalysis*,» *ELSEVIER*, p. 253, 2003.
- [5] G. Unzelman, «Fuel projections and technology: Closer to reality,» *Fuel Reformulation 3*, p. 38, 1993.
- [6] M. Khan y J. Reynolds, «Formulating a response to the Clean Air Act,» *CHEMTECH Volume 26*, p. 56, 1996.
- [7] U. EPA, «Office of Mobile Sources,» *Air and Radiation*, 1999.
- [8] S. D. W. M. D. P. A. M. Y. Lee, «Fuel Reformulation,» *Volume 5*, p. 26, 1993.
- [9] E. Swain, «U. S. crude slate gets heavier, higher in sulfur,» 1991.
- [10] R. J. Farrauto y C. H. Bartholomew, «Fundamentals of Industrial Catalytic Processes,» London, Blackie Academic and Profesional, 1997.
- [11] J. A. L. S. A. S.K Maity, «Catalysts for hydroprocessing of Maya heavy crude,» *Applied Catalysis A: General Volume 253*, 2003, p. 125–134.

- [12 R. Iwamoto y J. Grimblot, «Genesis, characterizations and HDS activity of Mo-P-
] aluminabased hydrotreating catalysts prepared by a sol-gel method,» *Studies in surface science and catalysis*, 1997, pp. 106: 195-210.
- [13 Taguchi y F. A. and Schuth, «'Ordered mesoporous materials in cataysis',»
] *Micropor, Mesopor, Mater*, 2005, pp. 77: 1-45.
- [14 D. D.-G. C. D. S. K. Trong On, «Perspectives in catalytic applications of
] mesostructured materials,» *Applied Catalysis A: General* 253, 2003, p. 545–602.
- [15 A. Tuel., « Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements
] in the framework,» *Micropor . Mesopor. Mater.* 27, 1999, pp. 151-169.
- [16 D. F. J. H. Q. M. N. F. G. C. B. S. G. Zhao, «Triblock copolymer syntheses of
] mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores,» *Science*: 267:, 1998,
pp. 548-552.
- [17 P. Van der Voort, P. Ravikovitc, A. Neimark, M. Benjelloun, E. van Bavel, K. de
] Jong, B. Weckhuysen y E. Vansant, «Plugged hexagonal templated silica: a unique
micro- and mesoporous material with internal silica nanocapsules,» *Stud. Surf. Sci.
Catal.*, volume 141, 2002, pp. 45-52.
- [18 D. B. B. B. G. C. H. T. D. C. C. a. B. E. Asa Bradman, «Measurement of pesticides
] and other toxicants in amniotic fluid as a potential biomarker of prenatal exposure:
a validation study.,» *Environ Health Perspect*, 2003.
- [19 G. G. K. M. K. K. R. L. S. B. R. a. K. R. Dhar, «Physico-chemical characterization
] and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts,» *Catalysis
Today* 99, pp. 309-314, 2005.
- [20 R. O. G. A. C. O. B. P. J. F. R. Nava, «CoMo/Ti-SBA-15 catalysts for
] dibenzothiophene desulfurization,» pp. 70-84, 2007.
- [21 T. Zepeda, T. Halachev, B. Pawelec, R. Nava, T. Klimova, G. Fuentes y J. and
] Fierro, «Synthesis and Characterization of Ti-HMS and CoMo/Ti-HMS Oxide
Materials With Varying Ti Content,» *Chem. Mater.* 17:, 2005, pp. 4062-4073.
- [22 J. R. Vilorio, *Energías renovables*, Paraninfo, 2012.
]
- [23 J. E. Figueruelo, *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*,
] Reverte, 2004.
- [24 J. v. A. Z. K. R. J. A. A. V. S. D. A. S. J. Smith, «Anthropogenic sulfur dioxide
] emissions: 1850–2005,» *Atmos. Chem. Phys.*, 11, p. 1110, 2011.

- [25 S. J. S. J. C. Z Klimont, «The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000–2011 emissions SUPPLEMENTARY MATERIAL,» *Environ. Res. Lett.* 8, p. 3, 2013.
- [26 J. Aboites, *La tríada innovadora: investigación y desarrollo en catálisis : la experiencia del Instituto Mexicano del Petróleo, Siglo XXI*, 2004.
- [27 T. Edge, *Introducción a la fisicoquímica: termodinámica*, Pearson, 2007.
- [28 P. R. Castellanos, *Medio ambiente, calidad ambiental*, Universidad de Salamanca, 2002.
- [29 N. Takeuchi, *Nanociencia y nanotecnología: la construcción de un nuevo mundo átomo por átomo.*, Fondo de cultura económica, 2012.
- [30 J. A. Rivera, «Procesamiento y caracterización de recubrimientos híbridos cerámico-polímero,» *Cinvestav Querétaro*, p. 1, 2009.
- [31 J. R. Gómez, *Aplicación de la técnica sol - gel*, UCOL.
- [32 R. C. M. Luisa, *Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método SOL-GEL*, Editorial UNED, 2012.
- [33 A. S. G. L. I. L. L. Sonia Nohemí Ramírez Barrón, «El ultrasonido y la química verde,» Julio 2011. [En línea]. Available: <http://www.posgradoeinvestigacion.uadec.mx/CienciaCierta/CC27/9.html>.
- [34 J. A. y. J. Flores, «DEGRADACIÓN ULTRASÓNICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS,» *REVISTA PERUANA DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA*, pp. 3-14, 2001.
- [35 Hielscher, «*Ultrasound Technology*,» 2007.
- [36 G. Stucky, A. Monnier, F. Schueth, Q. Huo, D. Firouzi, M. Janicke y B. Chmelka, «Molecular and Atomic Arrays in Nano- and Mesoporous Materials Synthesis,» *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 1994, pp. 187-196.
- [37 P. M. B. a. E. V. Van Deer Voort, «Rationalization of the synthesis of SBA-16: Controlling the Micro- and Mesoporosity,» *J. Phys. Chem. B.* 10:, 2002, pp. 9027-9032.

- [38 K. A. V. Flodstrom, «Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica.» *Micropor. Mesopor. Mat.* 59:, 2003, pp. 167-176.
- [39 O. A. A. H. J. N. Hinda Lachheb, «Photocatalytic activity of TiO₂-SBA-15 under UV and visible light.» *j.jphotochem Volume 226*, pp. 1-8, 2011.
- [40 E. M. M. P. A. W. v. d. H. D. Z. Zhaohua Luan, «Incorporation of Titanium into Mesoporous Silica.» *Chem. Mater*, pp. 3680-3686, 1999.
- [41 R. O. G. A. C. O. B. P. J. F. R. Nava, «CoMo/Ti-SBA-15 catalysts for dibenzothiophene desulfurization.» *Catalysis Today 127*, pp. 70-84, 2007.
- [42 P. H. E. E. T. Stephen Brunauer, «Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.» *J. Am. Chem. Soc.* , p. 309, 1938.
- [43 L. G. J. P. P. H. Elliott P. Barrett, «The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms.» *J. Am. Chem. Soc.*, p. 373, 1951.
- [44 M. Houalla, N. K. Nag, A. V. Sapre y D. y. G. B. C. Broderick, «Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃» *The Reaction Network. American Institute of Chemical Engineers Journal 24*, pp. 1015-1021, 1878.
- [45 D. H. E. R. A. W. H. L. M. R. A. P. J. R. T. S. K. S. W. SING, «REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity.» *Pure & Appl. Chem.* 57, p. 603, 1985.
- [46 Y. W. T. K. Y. C. A. I. W. Q. Anjie Wang, «Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts: I. Sulfided Co-Mo Catalysts.» *Journal of Catalysis*, p. 19, 2001.
- [47 A. W. J. S. F Schüth, «Oxide loaded ordered mesoporous oxides for catalytic applications.» *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 465, 2001.
- [48 J. F. Q. H. N. M. G. H. F. B. F. C. G. D. S. Dongyuan Zhao, «Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores.» *Science*, p. 548, 1998.
- [49 A. V. K. N. Flodström K, «Formation of a new Ia-3d cubic meso-structured silica via triblock copolymer-assisted synthesis.» *Journal of the American Chemical Society*, p. 167, 2003.

- [50 L. Z. L. E. M. M. P. A. W. v. d. H. D. Z. a. R. S. C. Kevan, «Synthesis of Titanium Dioxide Films Inside the Mesopores of Mesoporous Silica SBA-15,(Me = Al, Ti, and Zr) Molecular Sieves,» *The Journal of Physical Chemistry*, p. 3680, National American Chemical Society Meeting.
- [51 L. H.-P. A. Tuel, «Nanometric monodispersed titanium oxide particles on mesoporous silica: synthesis, characterization, and catalytic activity in oxidation reactions in the liquid phase,» *Journal of Catalysis*, p. 343, 2003.
- [52 J. N. F. L. J. B. F. Chiker, «New Ti-SBA mesoporous solids fonctionalized under gas phase conditions: characterisation and application to selective oxidation of alkenes,» *Applied Catalysis A: General*, p. 309, 2003.
- [53 M. R. G. Bellussi, «Metal Ions Associated to the Molecular Sieve Framework: Possible Catalytic Oxidation Sites,» *Studies in Surface Science and Catalysis 85*, p. 177, 1994.
- [54 B. W. J. M. W. M. P. J. S. Klein, «Homogeneity of Titania-Silica Mixed Oxides: On UV-DRS Studies as a Function of Titania Content,» *Journal of Catalysis 163*, p. 489, 1996.
- [55 X. B. S. F. J. B. M. W. I. Gao, «Preparation and in-situ spectroscopic characterization of molecularly dispersed titanium oxide on silica,» *Journal of Physical Chemistry B 102*, p. 5653, 1998.
- [56 B. B. J.G. Graselli, «Analytical Raman Spectroscopy,» *Wiley, New Cork*, p. 352, 1991.
- [57 J. S. X. Z. S. L. Z. Zhang, «Synthesis, characterization, and catalytic testing of W-MCM-41 mesoporous molecular sieves,» *Applied Catalysis A: General*, pp. 11-19, 05 April 1999.
- [58 T.-C. X. P. M. C. B. F. M. L. G. Sergio L. González-Cortés, «Urea–organic matrix method: an alternative approach to prepare Co–MoS₂/γ -Al₂O₃ HDS catalyst,» *Applied Catalysis A: General 270*, p. 209, 2004.
- [59 D. P. P. G. B. D. P. Gajardo, «Physicochemical characterization of the interaction between cobalt molybdenum oxide and silicon dioxide. 2. Influence of the amount of oxide phase,» *The Journal of Physical Chemistry 83*, p. 1781, 1979.
- [60 D. E. R. José E Herrera, «Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co–Mo interaction in the catalyst,» *Journal of Catalysis 221*, p. 354, 2004.

- [61 Z. F. ., J. L. ., Q. Y. ., P. Y. ., Q. X. ., a. C. L. Guang Xiong, «UV Resonance Raman Spectroscopic Studies on the Genesis of Highly Dispersed Surface Molybdate Species on γ -Alumina,» *J. Phys. Chem. B* 104, p. 3581, 2000.
- [62 G. D. C. T. A. V. V La Parola, «Structural characterisation of silica supported CoMo catalysts by UV Raman spectroscopy, XPS and X-ray diffraction techniques,» *Applied Catalysis A: General* 235, p. 171, 2002.
- [63 J. V. H. M. C. K. A. L. Ch Papadopoulou, «On the relationship between the preparation method and the physicochemical and catalytic properties of the CoMo/ γ -Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts,» *Journal of Colloid and Interface Science* volume 261, p. 146, 2003.
- [64 K.-H. C. Y. K. I. M. K. N. Naoyuki Kunisada, «Novel zeolite based support for NiMo sulfide in deep HDS of gas oil,» *Applied Catalysis A: General* 269, p. 43, 2004.
- [65 I. Científicas, Química teórica: estructura, interacciones y reactividad. Vol. III, Editorial CSIC, 1991.
- [66 CEDEX, «La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental,» Centro de estudios y experimentacion de obras publicas.
- [67 J. Cejka, «Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications: Proceedings of the 3rd International Zeolite Symposium (3rd FEZA) Prague,» de *Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications: Proceedings of the 3rd International Zeolite Symposium (3rd FEZA) Prague, Czech Republic*, Elsevier, 2005, pp. 551-552.
- [68 J. C. Gonzaga, Epoxidación Regioselectiva de Diofelinas, Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2008.

IX. Anexos.

A. Síntesis del Soporte Catalítico Mesoporoso SBA-15 y TiSBA-15.

El soporte mesoporoso SBA-15 se preparó utilizando 90mL de agua, 60mL de solución de HCl 4 M, 3.84 g de Pluronic P123 y 8.8mL de tetraetil ortosilicato. La preparación de los soportes (Ti)SBA-15 se realizó por síntesis directa empleando isopropoxido de titanio en las siguientes relaciones molares de Si/Ti: 80, 60, 40 y 20.

Material	Formula	Pureza	Densidad
Tetraortosilicato	TEOS (Si(OC ₂ H ₅) ₄)	99 %, Aldrich	0.933 g/mL 20°C
Isopropoxido de Titanio (IV)	IPOTi (Ti{OCH(CH ₃) ₂ }) ₄)	99 %, Aldrich	
Pluronic®	P123 (C ₃ H ₆ O.C ₂ H ₄ O) _x	99 %, Aldrich	
Ácido Clorhídrico	HCl	36.9 % V, J.T.Baker	
Agua Desionizada	H ₂ O*	High Purity	

1. Solución HCl a 4M.

Preparación de 500mL de solución a 4M/L de HCl, a partir de la adición de 2M de HCl de nuestro reactivo.

$$2molHCl \left(\frac{36.46gHCl}{1molHCl} \right) \left(\frac{1mLHCl}{1.185gHCl} \right) \left(\frac{1}{0.369} \right) = 166.763mLHCl$$

Aforar 166.763 mL de HCl a 500 mL de solución con agua desionizada.

2. Soporte mesoporoso SBA-15.

$$8.8mLTEOS \left(\frac{0.934gTEOS}{1mLTEOS} \right) \left(\frac{1}{0.99} \right) = 8.302gTEOS$$

3. Soporte mesoporoso 80TiSBA-15.

$$\frac{Si}{Ti} = 80; Ti = \frac{Si}{80} = \frac{0.0912molTEOS}{80} = 0.00024molIPOTi$$

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

Los catalizadores se prepararon por impregnación sucesiva mediante el método de llenado de poros, introduciendo primero el molibdeno. Se emplearon 1.5g de cada soporte y se utilizó un volumen de poro de 1.0 cm³/g para todas las preparaciones.

Material	Formula	Pureza	Peso molecular
Nitrato de cobalto (II) hexahidratado	$(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	99 %, Aldrich	
Molibdato de amonio tetrahidratado	$((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$	99 %, Aldrich	

Vol. De impregnación= (vol. De poro) (masa del soporte)

$$= 1\text{cm}^3/\text{g}(1.5\text{g})$$

$$= 1.5\text{mL}$$

Porcentaje en peso:

3.81% CoO

15.00% MoO₃

81.19% Soporte

1. Solución de impregnación HMA.

$$g\text{MoO}_3 = \left(\frac{(15\%)(1.5\text{g})}{81.19\%} \right) = 0.2771\text{gMoO}_3$$

$$0.2771\text{gMoO}_3 = \left(\frac{1\text{molMoO}_3}{143.94\text{gMoO}_3} \right) \left(\frac{1\text{molHMA}}{7\text{molMoO}_3} \right) \left(\frac{1235.86\text{gHMA}}{1\text{molHMA}} \right) \left(\frac{1}{0.99} \right) = 0.3433\text{HMA}$$

$$g\text{HMA} = 0.3433\text{gHMA} \left(\frac{10\text{mL}}{1.5\text{mL}} \right) = 2.2887\text{gHMA}$$

2. Solución de impregnación NC

$$g\text{CoO} = \frac{(3.81\%)(1.5\text{g})}{81.19\%} = 0.07039\text{gCoO}$$

$$0.07039\text{CoO} = \left(\frac{1\text{molCoO}}{74.93\text{gCoO}} \right) \left(\frac{1\text{molNC}}{1\text{molCoO}} \right) \left(\frac{291.03\text{gNC}}{1\text{molNC}} \right) \left(\frac{1}{0.98} \right) = 0.2789\text{gNC}$$

$$g\text{NC} = 0.2789\text{gNC} \left(\frac{10\text{mL}}{1.5\text{mL}} \right) = 1.8598\text{gNC}$$