



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.  
POSGRADO

**“Estudio de la influencia de las condiciones de sulfuración sobre catalizadores - soportados en SBA-15 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, evaluados en hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno”**

Tesis que como requisito para obtener el Grado de Doctor en Ciencias de Materiales presenta:

**M.C. Jacqueline Guadalupe Bocarando Chacón**

Directores: Dra. Lorena Álvarez Contreras (CIMAV)  
Dr. Gabriel Alonso Núñez (CNyN)  
Dr. Rafael Huirache Acuña (UMSNH)

Chihuahua, Chih., México a 23 de abril del 2010

## **AGRADECIMIENTOS**

Por medio de la presente quiero expresar mi más sincero agradecimiento a las siguientes Instituciones:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico para la realización de mis estudios de Maestría y desarrollo de este proyecto de tesis.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) por su apoyo y albergue para la realización de experimentos que contribuyeron al desarrollo de la parte experimental de este proyecto.

De la misma manera quisiera brindar mis agradecimientos a mis asesores de tesis:

Al Dr. José Andrés Matutes Aquino por aceptarme en su equipo de trabajo y dirigir este proyecto de investigación, por sus valiosas observaciones y paciencia clave para la finalización de este proyecto de tesis.

Al M.C. Oscar Eduardo Ayala Valenzuela, por su infinita disposición para alcanzar cada una de las metas planteadas durante mi formación académica.

A mi comité tutorial, Dr. Alfredo Aguilar Elguezabal, Dr. Francisco Paraguay Delgado, Dr. Francisco Espinosa Magaña, Dra. Guadalupe Virginia Nevárez Morillón y al Dr. Guillermo González Sánchez, por todas las correcciones, sugerencias y planteamientos que me permitieron avanzar con firmeza en cada de las etapas de mi formación académica y en la obtención de los objetivos de mi investigación.

A los técnicos del CIMAV, Ing. Wilber Antúnez Flores, M. en C. Manuel Román Aguirre, Ing. Luis De la Torre Sáenz y al Ing. Daniel Lardizabal Gutiérrez, por su disposición e inmenso apoyo en la realización de pruebas y sobre todo por brindarme su amistad y apoyo incondicional.

## DEDICATORIA

A Dios por permitirme alcanzar un logro más en mi vida profesional

A mi madre **Antonia Chacón Rivas**, por el constante amor y apoyo que me ha brindado siempre, eres una gran mujer de quien admiro su grandeza y fortaleza para enfrentar la vida, por tener la virtud de amar y comprender.

A mi padre **Lino Bocarando Córdoba**, por estar ahí cuando más lo necesito, por ser un excelente padre de quien admiro su fortaleza y responsabilidad.

A mis hermanos Francisco, Rosalina y Lino por formar parte de mi vida.

A mis incondicionales amigas Lorena Romero Balderrama, Mónica Elvira Mendoza Duarte y Ananí Contreras.

# ÍNDICE

	<b>Página</b>
<b>RESUMEN</b>	1
<b>ABSTRACT</b>	2
<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	3
1.1 Catalizadores soportados para Hidrodesulfuración	4
1.1.1 Fase activa y promotor.	4
1.1.1.1 Estructura de las especies activas	6
1.1.1.2 Soporte	9
1.2 Síntesis de catalizadores soportados para HDS	12
1.2.1 Incorporación de la fase activa en catalizadores soportados	12
1.2.1.1 Método de precipitación homogénea	12
1.2.1.2. Método de descomposición de sales	12
1.2.1.3. Método de impregnación incipiente.	12
1.2.1.4. Método de deposición química de vapor (CVD).	13
1.2.2 Etapa de Activación	13
1.2.2.1 Influencia de la atmósfera y temperatura de activación	13
1.3. Material SBA-15	15
1.3.1 Síntesis del SBA-15	16
1.3.2 Propiedades controlables en la obtención del SBA-15	18
1.3.2.1. Morfología	18
1.3.2.2. Diámetro de poro (dp)	19
1.3.2.3. Volumen de microporos	20
1.3.2.4. Espesor de pared (w)	20
1.3.2.5. Estabilidad térmica e Hidrotérmica	20
1.4. Evaluación de catalizadores en reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno	21
1.5. Justificación	22
<b>HIPÓTESIS</b>	24
<b>OBJETIVO PRINCIPAL</b>	24
<b>OBJETIVOS PARTICULARES</b>	24
<b>II. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	25
2.1 Preparación del soporte SBA-15	25
2.2 Síntesis de catalizadores CoMo/SBA-15 y CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25

2.3 Activación de catalizadores	26
2.4 Técnicas de caracterización de soportes y catalizadores	28
2.4.1 Propiedades texturales (fisisorción de N <sub>2</sub> )	29
2.4.2 Estructura cristalina (DRX)	33
2.4.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental por Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).	34
2.4.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	35
2.4.5 Espectroscopía Raman (MicroRaman)	36
2.5 Evaluación de catalizadores en reacción de HDS de DBT	37
2.5.1 Condiciones de reacción	38
2.5.2 Análisis de productos de reacción mediante cromatografía de gases (CG)	39
<b>III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>40</b>
<b>3.1. Propiedades texturales (fisisorción de N<sub>2</sub>)</b>	<b>40</b>
3.1.1 Soporte SBA-15 y catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)	
3.1.1.1 SBA-15	40
3.1.1.2 SERIE 1 (activados con H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (10% vol. H <sub>2</sub> ))	40
3.1.1.3 SERIE 2 (activados con H <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub> (15% vol. H <sub>2</sub> S))	42
3.1.2 Soporte $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y catalizadores soportados en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43
3.1.2.1 Soporte $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43
3.1.2.2 SERIE 1 (activados con H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (10% vol. H <sub>2</sub> ))	43
3.1.2.3 SERIE 2 (activados con H <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub> (15% vol. H <sub>2</sub> S))	45
3.2 Estructura Cristalina (DRX)	45
3.2.1 Soporte SBA-15 y catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)	45
3.2.1.1 Soporte SBA-15	45
3.2.1.2 SERIE 1 (activados con H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (10% vol. H <sub>2</sub> ))	47
3.2.1.3 SERIE 2 (activados con H <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub> (15% vol. H <sub>2</sub> S))	48
3.2.2 Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2)	51

H <sub>2</sub> )	3.2.2.1 SERIE 1 (activados con H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (10% vol.	51	
H <sub>2</sub> S))	3.2.2.2 SERIE 2 (activados con H <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub> (15% vol.	53	
	<b>3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Análisis Elemental por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).</b>	53	
	3.3.1 Catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)	54	
	3.3.2 Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2)	54	
	3.3.3 Análisis Elemental mediante Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	55	
	3.3.3.1 Catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)	55	
	3.3.3.2 Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2)	56	
	<b>3.4. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC).</b>	56	ii
	3.4.1 Catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)	56	
	3.4.2 Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2)	58	
	3.4.3 Mapeo elemental	58	
	3.4.3.1 Catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)	58	
	3.4.3.2 Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2)	58	
	<b>3.5. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).</b>	60	
	3.5.1 Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2)	60	
	3.5.2 Mapeo elemental	60	
	3.5.2.1 Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2)	60	
	3.5.3 Catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)	62	
H <sub>2</sub> )	3.5.3.1 SERIE 1 (activados con H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (10% vol.	62	
H <sub>2</sub> S))	3.5.3.2 SERIE 2 (activados con H <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub> (15% vol.	64	

3.5.4 Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2)	65
3.5.4.1 SERIE 1 (activados con H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (10% vol. H <sub>2</sub> ))	65
3.5.4.2 SERIE 2 (activados con H <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub> (15% vol. H <sub>2</sub> S))	67
3.5.5 Contraste -Z	67
3.5.5.1 Catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)	68
3.5.5.2 Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2)	69
3.5.6 Promedio de apilamiento y longitud de partícula del MoS <sub>2</sub> presente en los catalizadores sintetizados en este trabajo	68
3.5.6.1 Catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)	71
3.5.6.2 Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71
<b>3.6 Espectroscopía Raman (MicroRaman)</b>	71
3.6.1 Catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)	71
<b>3.7 Actividad catalítica y selectividad de HDS del DBT.</b>	73
3.7.1 Catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)	73
3.7.1.1 SERIE 1 (activados con H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (10% vol. H <sub>2</sub> ))	73
3.7.1.2 SERIE 2 (activados con H <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub> (15% vol. H <sub>2</sub> S))	73
3.7.2 Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2)	74
3.7.2.1 SERIE 1 (activados con H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (10% vol. H <sub>2</sub> ))	74
3.7.2.2 SERIE 2 (activados con H <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub> (15% vol. H <sub>2</sub> S))	74
<b>3.8. Discusión general de resultados</b>	75
3.8.1 Efecto del soporte	75
3.8.2 Efecto de la atmósfera de activación	76
3.8.3 Efecto de la temperatura de activación	77 <sup>iii</sup>
<b>IV. CONCLUSIONES</b>	79
Anexo A	80
Publicaciones generadas en este trabajo	82

## V. BIBLIOGRAFÍA

### INDICE DE FIGURAS

Figura 1. a) estructura cristalina del MoS<sub>2</sub>, b) vista lateral de una capa de S-Mo-S, c) apilamiento de capas de MoS<sub>2</sub> (Lauritsen, et al., 2003).

Figura 2. Modelos propuestos para explicar el efecto sinérgico A) Modelo de Monocapa B) Modelo de pseudo-intercalación. Propuesta de localización del promotor: a) Intercalación en el interior, b) Pseudo-intercalación, c) Sustitución en el interior d) Sustitución en los bordes y e) Posición en el plano basal.

Figura 3. Representación esquemática del modelo Co-Mo-S bajo condiciones de reacción (Lauritsen, et al., 2003).

Figura 4. Número de publicaciones referente a la preparación de catalizadores con los soportes más usados en el periodo 1967-1993 hace 16 años (Delmon, et al., 1999).

Figura 5. Materiales estudiados recientemente como alternativa para soporte de catalizadores para HDS (Breyse M., et al., 2003).

Figura 6. Propiedades del SBA-15. a) Arreglo hexagonal del SBA-15 observado con microscopía electrónica de barrido (MEB), b) Comparación de distribución de tamaño de poro de MCM-41 y SBA-15 (Gedat et al., 2002).

Figura 7. Patrón de difracción de rayos X característico del SBA-15 (Feng et al., 2000).

Figura 8. a) Constitución de una micela y b) formación de micelas cúbica y hexagonal.



Figura 9. Esquema general sobre la síntesis del SBA-15. a) Formación de micelas, b) Envejecimiento, c) Obtención del sólido y d) Eliminación del surfactante.

Figura 10. Morfologías que presenta el SBA-15. a) Fibras, b) Esferas y c) Rodillos.

Figura 11. Compuestos de azufre que contiene el petróleo.

Figura 12. Reacción de HDS del DBT, en un catalizador Ni (Co) Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Knudsen K.G., et al., 1999).

Figura 13. Diagrama de flujo para la síntesis de catalizadores CoMo/SBA-15 y CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figura 14. Esquema del equipo de sulfidación con la atmósfera de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>.

Figura 15. Técnicas utilizadas en la caracterización de los soportes y catalizadores.

Figura 16. Clasificación de poros de acuerdo al: a) tamaño y b) forma.

Figura 17. a) Tipos de isoterma. b) Clasificación de isotermas con lazo de histéresis.

Figura 18. Regiones de una isoterma.

Figura 19. Difracción de Rayos X

Figura 20. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido.

Figura 21. Esquema general de un microscopio electrónico de Transmisión.

Figura 22. Esquema del equipo usado en la reacción de HDS del DBT.

Figura 23. Diagrama general de las partes de un cromatógrafo de gases.

Figura 24. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno del SBA-15 y de los catalizadores soportados en SBA-15, SERIE 1.

Figura 25. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores soportados en SBA-15, SERIE 2.

Figura 26. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y de los catalizadores soportados en alúmina, SERIE 1.

Figura 27. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  SERIE 2

Figura 28. Difracción de rayos X de ángulo bajo ( $0.5\text{-}5^\circ$ ) en la escala de  $2\theta$  grados del material SBA-15 con simetría  $p6mm$  (Huang Z-D., et al., 2008)

Figura 29. Patrones de difracción para los catalizadores S1A, S1B y S1C.

Figura 30. Patrones de difracción para los catalizadores S2A, S2B y S2C.

Figura 31. Patrones de difracción para los catalizadores a) S1A y b) S2A antes (A) y después de reacción (D).

Figura 32. Patrones de difracción para los catalizadores A1A, A1B y A1C.

Figura 33. Patrones de difracción para los catalizadores a) A1A y b) A2A antes (A) y después de reacción (D).

Figura 34. Patrones de difracción para los catalizadores A2A, A2B y A2C.

Figura 35. Micrografías obtenidas mediante MEB para los catalizadores: a) Catalizadores soportados en SBA-15 (S1A) y b) Catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (A1A).

Figura 36. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo del catalizador S1A. a) Partículas del catalizador con tamaño de  $\sim 700$  nm, b) Aglomerados de partículas obstruyendo los poros del soporte SBA-15 y c) Morfología tipo panel característica del SBA-15.

Figura 37. Mapeo elemental del catalizador a) S1A y b) S2A, mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC).

Figura 38. Micrografías obtenidas mediante el uso del Microscopio Electrónico de Transmisión (HRTEM) en el modo STEM para los catalizadores a) A1A y b) A2A.

Figura 39. Mapeo elemental del catalizador a) A1A y b) A2A, mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) en modo STEM.

Figura 40. Micrografías obtenidas mediante el Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) de las dos SERIES de catalizadores soportados en SBA-15: a) S1A y b) S2A

Figura 41. Segregación de partículas de MoS<sub>2</sub> fuera del soporte: a) S1A y b) S2A.

Figura 42. Micrografías obtenidas mediante el Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), de los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a) A1A y b) A2A

Figura 43. Contraste -Z, obtenido mediante el Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), de los catalizadores soportados en SBA-15: a) S1A y b) S2A

Figura 44. Micrografías obtenidas mediante el Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución, de los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a) A1A y b) A2A

Figura 45. Distribución del apilamiento y la longitud promedio de franjas pertenecientes al cristalito MoS<sub>2</sub>: a) Catalizadores soportados en SBA-15 y b) Catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Figura 46. Conversión total de DBT por los catalizadores sintetizados en este trabajo a 5 h de reacción.

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Especificaciones de contenido de azufre en diesel (Plantenga F. L. and. Leliveld R. G, 2003).

Tabla 2. Catalizadores sintetizados en este trabajo.

Tabla 3. Propiedades texturales del soporte puro SBA-15 y de los catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2).

Tabla 4. Propiedades texturales: área superficial específica (ASE), diámetro promedio de poro ( $D_p$ ) y volumen de poro ( $V_p$ ) para el  $\gamma$ - $Al_2O_3$  y los catalizadores soportados en  $\gamma$ - $Al_2O_3$  (SERIE 1 y SERIE 2), antes (A) y después (D) de reacción.

Tabla 5. Composición elemental de catalizadores soportados en SBA-15 antes de reacción (A) y después de reacción (D).

Tabla 6. Composición elemental de catalizadores soportados en  $\gamma$ - $Al_2O_3$  antes de reacción (A) y después de reacción (D).

Tabla 7. % de conversión de DBT, selectividad, constante de velocidad de reacción ( $k$ ), específica (mol/g.s) e ( $k$ ) intrínseca (mol/m<sup>2</sup>.s), para los catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2).

Tabla 8. Porcentaje de conversión de DBT, selectividad, constante de velocidad de reacción ( $k$ ), específica (mol/g.s) é ( $k$ ) intrínseca (mol/m<sup>2</sup> s), para los catalizadores sintetizados en  $\gamma$ - $Al_2O_3$  (SERIE 1 y SERIE 2).

## RESUMEN

Debido a las necesidades actuales de cumplir tanto con la demanda de combustibles al igual que con legislaciones ambientales, surge la necesidad de desarrollar mejores catalizadores que superen a los convencionales utilizados en la industria tales como  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La hipótesis de este trabajo establece la existencia de una relación entre la actividad catalítica en la hidrodeshulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT) y las condiciones de activación de uno de los sistemas más estudiados en la actualidad:  $\text{CoMo}/\text{SBA-15}$ . El emplear una atmósfera ambientalmente amigable ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) durante la activación permite obtener materiales tan activos como cuando se emplea una atmósfera tradicional ( $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ ) sin el consiguiente impacto ambiental.

Para cumplir con el objetivo principal, se sintetizaron catalizadores tipo  $\text{CoMo}/\text{SBA-15}$  y para efecto de comparación, se prepara otra serie de catalizadores soportados en lo que en la actualidad es el soporte tradicional empleado en la industria petrolera en lo referente a reacciones de hidrotreamiento ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Las variables que se evalúan en el tratamiento de activación son: la temperatura y la atmósfera. Las dos series de catalizadores desarrolladas; SERIE 1 activada en atmósfera de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  a tres temperaturas (450, 500 y 550 °C); SERIE 2 activada bajo atmósfera de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  a las mismas temperaturas. Ambas series fueron evaluadas en la reacción de HDS del DBT y se caracterizaron antes y después de reacción mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) con emisión de campo, microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopía Raman (MicroRaman) y se obtuvieron sus propiedades texturales como área superficial con el método BET.

Los resultados obtenidos para los catalizadores soportados en SBA-15 de la SERIE 1, muestran una relación directa entre la temperatura usada para la activación y la actividad catalítica, notándose que a medida que la temperatura se incrementa se observa un decremento en la actividad, el catalizador más activo en la HDS del DBT de la SERIE 1 es el S1A ( $19 \times 10^{-7}$  mol/g.s). Se observó un efecto inverso en la SERIE 2 donde la actividad catalítica de estos materiales aumentó con la temperatura, siendo el

catalizador sulfurado a la más alta temperatura S2C el más activo con una constante de  $16 \times 10^{-7}$  mol/g.s.

En el caso de los materiales soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la SERIE 2 presenta una reducción de actividad con el aumento en la temperatura de activación, mientras que la SERIE 1 no muestra relación entre las condiciones de activación y la actividad catalítica.

Como producto del presente trabajo de investigación se obtuvieron catalizadores con actividad catalítica mayor que los sintetizados usando el soporte tradicional, siendo aun más relevante que los de mejor desempeño fueron los activados usando la atmósfera amigable al ambiente. En base a los resultados obtenidos y específicamente con este sistema CoMo/SBA-15 se concluye que las condiciones de activación: temperatura y atmósfera, tienen efecto sobre la actividad catalítica, confirmando así que la activación es un paso crucial en la síntesis de catalizadores soportados.

## ABSTRACT

The search for new high performance HDS catalysts has become an urgent necessity because the petroleum refining industry is presently faced with even more stringent environment requirements, mainly in sulfur content.

In this work, MoS<sub>2</sub> HDS catalysts promoted with Co, were prepared by wet impregnation of two different supports (SBA-15 and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), with an aqueous solution of sulfur containing Mo (ammonium thiomolybdate (ATM) and a Co complex (Cobalt dimethylthiocarbamate, CoDMTC). The activation process was carried on the variation of two different sulfating agents and three temperatures (450, 500 and 550 °C), in order to look for their influence on the catalytic performance.

The catalysts of both SERIES have been characterized by N<sub>2</sub>-physisorption, X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Scanning Electron Microscopy with Field Emission (SEM-FE), High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and spectroscopy Raman (MicroRaman). The catalytic performance in the hydrodesulphurization (HDS) reaction of dibenzothiophene (DBT) was examined.

The catalysts supported on SBA-15 showed higher HDS activities compared to the conventional catalysts supported on ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Sulfating agent has effect over the performance in HDS reaction, in both SERIES the catalysts activated with H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (10 vol %) showed the highest activities. The support used has a noticeable influence on the formation of the molybdenum sulfide phase and therefore, on the catalytic activity.

Results show that HDS activity of CoMo/SBA-15 catalysts is ten times higher than the traditional catalyst: CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It is important that the best catalysts were obtained not using the poisonous H<sub>2</sub>S atmosphere.

In base of the results and specifically with the catalysts CoMo/SBA-15 it can be concluded that: conditions of activation (temperature and atmosphere) have effect over catalytic activity, thus the activation is a crucial step in the synthesis of supported catalysts.

## I. INTRODUCCIÓN

Hoy en día es evidente que el mundo en general requiere mayor energía para subsistir, los combustibles para transporte se encuentran entre estas necesidades y siendo la industria del petróleo fuente de dicho recurso, esta se ha enfocado en el mejoramiento de sus productos, emprendiendo varias acciones como: la oxigenación de gasolinas, la reducción del contenido de azufre en gasolinas y diesel a base de hidrotratamientos catalíticos, la introducción de nuevos combustibles con menor contenido de plomo y azufre, como son el caso de la gasolina "Magna-Sin" y la utilización de gas natural. Paralelamente, se observa un deterioro en la calidad de los petróleos crudos que se alimentan a las refinerías como el de tipo maya, con elevadas cantidades de compuestos azufrados, nitrogenados y aromáticos, al igual que con concentraciones significativas de metales como V y Ni (Delmon B., 1992). Además la industria del petróleo se ha enfrentado a normas más estrictas, impuestas para proteger el medio ambiente. Las especificaciones de estas normas se basan en la reducción en el contenido de azufre y aromáticos en los combustibles.

En una refinería se llevan a cabo procesos industriales tales como destilación fraccionada, rompimiento catalítico o "cracking", la reformación, los hidrotratamientos catalíticos, entre otros. Así dentro de estos procesos involucrados en la refinación del petróleo, existe un grupo de reacciones clasificadas con el nombre de hidrotratamiento (HDT). En estas transformaciones, las fracciones del petróleo reaccionan con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado. En los casos en que el único propósito del HDT es la eliminación del azufre, el proceso se denomina hidrodeshulfuración (HDS).



El alto contenido de azufre en los crudos genera problemas técnicos, como el envenenamiento de catalizadores, corrosión, etc., pero el propósito de remover tales impurezas es, primeramente, para prever daños severos al ambiente debido a las emisiones de SO<sub>2</sub> o NO<sub>x</sub>. El azufre se emite directamente como óxidos de azufre, o indirectamente como ácido sulfhídrico procedente del refinamiento del crudo o de la limpieza del gas natural antes de su distribución. Estos óxidos de azufre en la atmósfera, en contacto con vapor de agua, se convierten en ácido sulfúrico, regresando a la superficie y dando lugar a lo que se conoce como "lluvia ácida". En general, la lluvia ácida precipita lejos de la fuente de contaminación primaria, originando además un problema transfronterizo (Larssen, et al., 2006).

Aunque son las legislaciones ambientales de la Unión Europea y Estados Unidos (principales consumidores del petróleo mexicano), quienes establecen límites de contenido de azufre y otras impurezas en los combustibles (tabla 1), otros factores de tipo tecnológicos y económicos se asocian para el mejoramiento de la calidad de fracciones del petróleo, aumentando así el interés en desarrollar catalizadores cada vez más eficientes en hidrodesulfuración (HDS).

Tabla 1. Especificaciones de contenido de azufre en diesel (Plantenga F. L. and. Leliveld R. G, 2003).

año	1999	2002	2008	2009
(S) ppm				
Diesel	1300	500	50	10
Gasolina	500	150	50	30

## 1.1 Catalizadores soportados para Hidrodesulfuración.

Los catalizadores soportados constituyen la parte más importante de los catalizadores heterogéneos y son los que tienen mayor impacto económico, especialmente en los procesos de refinado. Los catalizadores soportados son aquellos en los cuales pequeñas cantidades de material catalíticamente activo, sobre todo metales, se depositan en la superficie de otro material, normalmente un sólido inerte poroso. Los tres componentes de este tipo de catalizadores son: fase activa, promotor y soporte.

### 1.1.1. Fase activa y promotor.

La fase activa y promotor son los que hacen posible la reacción química en las condiciones establecidas. Actualmente los catalizadores industriales para hidrotratamiento se preparan con precursores en forma de óxidos mediante impregnación por volumen de poro del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio

$((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  o  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , seguido de un secado y calcinación. La activación del óxido precursor se lleva a cabo mediante sulfuración, esto es convirtiendo la fase de óxido a una fase sulfurada siendo esta la fase activa, típicamente con una mezcla de gases de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  y a temperaturas alrededor de  $400^\circ\text{C}$  (Prins R., et al., 1997). Por otro lado el promotor tiene como objetivo mejorar la actividad y selectividad del catalizador y estabilizar el agente catalítico para prolongar su vida. Generalmente, este último está presente en cantidades muy pequeñas y tiene por sí mismo muy poca actividad catalítica.

Desde 1943, los sulfuros de metales de transición (SMT) juegan un papel importante en la industria del petróleo, ya que estos son ampliamente usados en la formulación para la fase activa de catalizadores comerciales soportados en alúmina para reacciones de HDT (Byrns, et al., 1943; Weber Th., et al., 1998 y Prins R., et al., 1989). Los SMT poseen propiedades electrónicas y estructurales que favorecen la actividad catalítica y selectividad en HDT debido a la habilidad que presentan para actuar en numerosas reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis en presencia de azufre (Valyon J., et al., 1984; Millman W.S., et al., 1986; Richardson J. T., et al., 1988; Derouane E.G., et al., 1986 y Moore S.E. y Lunsford J.H., 1982).

Los SMT más usados comercialmente son los sulfuros de molibdeno y tungsteno a pesar de que en el estudio realizado por Pecoraro y Chianelli (Pecoraro y Chianelli., 1981), sobre la tendencia periódica de los SMT para HDS de DBT resultaron más activos los metales del grupo VIII B, tales como Ru, Rh, Os e Ir. Entre los motivos por lo que los sulfuros de Mo y W se prefieren por la industria son la actividad catalítica aceptable y la más importante es que son más económicos que los anteriormente mencionados.

Usualmente los sulfuros de Mo o W son promovidos por cobalto o níquel. Dependiendo en gran parte del contenido del crudo a tratar se selecciona la fase activa y el promotor, por ejemplo, cuando el contenido del crudo es alto en nitrógeno se usa preferentemente Ni, debido a que las formulaciones NiMo son adecuadas para la hidrogenación e hidrogenación. Sin embargo, los aromáticos, compuestos hidrogenados y otros productos originados por la desulfuración, retardan la reacción de HDS sobre catalizadores de Ni-Mo de una forma más severa que en los catalizadores Co-Mo, los cuales son más efectivos para HDS (Kellet, et al., 1980).

Generalmente los catalizadores de Co-Mo tienen selectividad más alta hacia el enlace C-S, sin la hidrogenación de anillos aromáticos vecinos (Bataille, et al., 2000). Lo anterior les confiere la habilidad para desulfurar compuestos azufrados presentes como benzotiofenos y dibenzotiofenos.

Sin embargo, un criterio muy importante para establecer la relación fase activa-promotor es considerando el costo y la aplicación a niveles industriales y por ello se prefiere agregar el Co o Ni cumpliendo una relación molar de  $\text{Co(Ni)}/[\text{Co(Ni)+Mo}]=0.3$  (Topsoe H., et al., 1996).

### 1.1.1 Estructura de las especies activas

Aunque los catalizadores bimetálicos tales como Ni(Co)Mo soportados en alúmina se han usado por muchos años, la naturaleza y estructura de las especies activas aún no están bien definidas. En los catalizadores comerciales se ha encontrado que la fase activa está presente como partículas de  $\text{MoS}_2$  con un tamaño de 1-2 nm (Parham T. G. y Merrill R. P., 1984; Boudart M., et al., 1985).

La figura 1, muestra la estructura de  $\text{MoS}_2$  la cual consiste de capas tipo sándwich de S-Mo-S, donde cada átomo de Mo está coordinado por seis átomos de S tanto en prisma trigonal como en octaedral, existiendo enlaces covalentes fuertes S-Mo-S mientras que enlaces de Van der Waals conectan las capas cercanas (Lauritsen, et al., 2003).

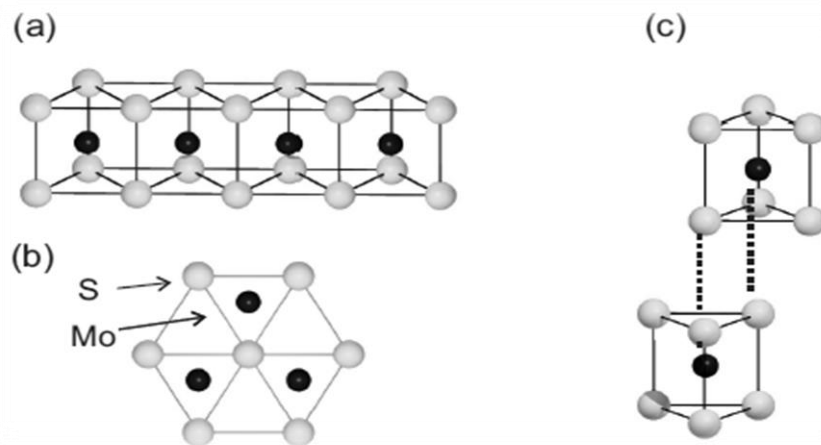


Figura 1. a) estructura cristalina del  $\text{MoS}_2$ , b) vista lateral de una capa de S-Mo-S, c) apilamiento de capas de  $\text{MoS}_2$  (Lauritsen, et al., 2003).

Cuando se añade Co o Ni a catalizadores de  $\text{MoS}_2$  se obtiene un incremento significativo en la actividad, lo que en la actualidad ha sido tema para diversas investigaciones, teniendo como limitante la dificultad para obtener información a escala atómica sobre la estructura del catalizador. Se han generado varias propuestas para

describir este efecto (Topsøe H., et al., 1996; Karroua M., et al., 1989; Kabe T., et al., 1999 y Daage M. y Chianelli R.R., 1994), entre los modelos propuestos se tienen:

- Modelo de monocapa (figura 2.A). Este es el primer modelo detallado de la estructura del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desarrollado por Schuit y Gates (Schuit G. y Gates B., 1973). En estado calcinado, se asumió que las especies de molibdeno están enlazadas a la superficie de la alúmina formando una monocapa, mediante puentes de oxígeno resultado de la reacción con los grupos superficiales OH. La incorporación de iones de Mo<sup>6+</sup> es compensado por una capa superficial de iones de O<sup>2-</sup> en la parte superior de la monocapa. El cobalto (presente como Co<sup>2+</sup>) se asumió estar en la superficie de la alúmina (posiciones tetrahedrales), remplazando iones Al<sup>3+</sup>. Se sugirió que el efecto promocional del cobalto resultó en un incremento de estabilidad en las monocapas del molibdeno causada por el remplazo de cationes de aluminio en la capa superficial adyacente a la monocapa. Iones de sulfuro (S<sup>2-</sup>) remplazan a iones oxígeno (O<sup>2-</sup>) en la capa superficial durante la sulfuración y debido al mayor tamaño de iones de azufre se pueden incorporar un solo azufre por dos iones de oxígeno a la monocapa. La presencia de hidrógeno bajo condiciones de catálisis causa la remoción de algunos iones de S<sup>2-</sup> reduciendo a la vez iones de molibdeno a Mo<sup>3+</sup>, considerando estos como los sitios catalíticamente activos para HDS.

- Modelo de pseudo-intercalación (figura 2.B). Este modelo se basa en las estructuras de MoS<sub>2</sub> (WS<sub>2</sub>) las cuales poseen un arreglo prismático de átomos de azufre rodeando cada átomo de Mo (W), estas a su vez consisten de placas, las cuales comprenden un plano de átomos de Mo (W) tipo sandwich entre dos planos empacados cercanos tipo hexagonal de átomos de azufre. Se cree que los iones de Co (Ni) están ocupando posiciones de intercalación octahedral con fuerzas de Van der Waals entre las placas (Voorhoeve R.J.H. y Stuiver J.C.M., 1971 y Farragher y Cosee, 1973).

- Modelo de contacto sinérgico. De acuerdo a este modelo el origen de la sinergia catalítica en HDS es debido al íntimo contacto entre las fases Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> y la fase pura o ligeramente dopada con Co de MoS<sub>2</sub>, siendo estas fases termodinámicamente estables bajo condiciones de reacción (Delmon, et al., 1992). Delmon tiene la hipótesis de que el efecto catalítico es la consecuencia de un efecto electrónico a nivel microscópico. Este modelo sugiere que la sulfuración destruye la monocapa y que sobre el catalizador sulfurado están presentes los cristalitos de MoS<sub>2</sub> y los cristalitos de sulfuro del metal promotor. Estas dos fases en contacto la una con la otra modificarían sus propiedades electrónicas considerablemente lo que explicaría la sinergia observada.

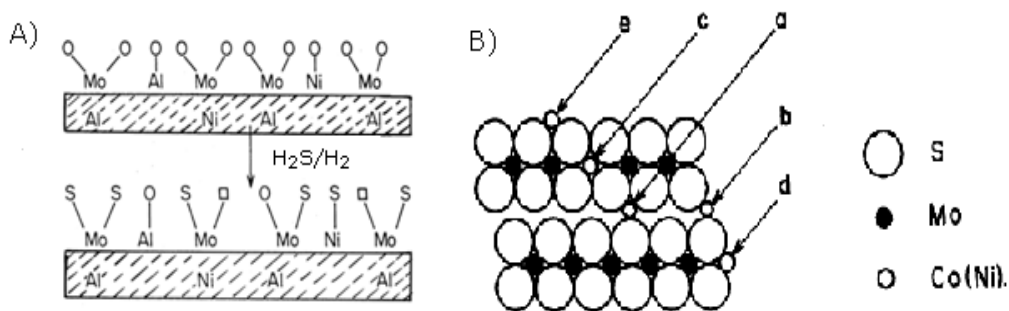


Figura 2. Modelos propuestos para explicar el efecto sinérgico: A) Modelo de Monocapa B) Modelo de pseudo-intercalación. Propuesta de localización del promotor a) Intercalación en el interior, b) Pseudo-intercalación, c) Sustitución en el interior d) Sustitución en los bordes y e) Posición en el plano basal.

- Modelo de decoración o Modelo Co-Mo-S. El modelo más aceptado es el de decoración o fase Co-Mo-S (Topsøe H. y Clausen B. S., 1986). Este modelo indica que el  $\text{MoS}_2$  superficial no se modifica en su estructura cristalina una vez que se ha depositado el Co en los bordes de esta. Únicamente, lo hace de una manera decorativa, formando una estructura Co-Mo-S; dicho efecto ocurre también con la estructura del Ni-Mo-S. Este arreglo de átomos ocasiona que exista un efecto sinérgico en el sistema bimetálico. La buena dispersión de la fase activa que se ha depositado sobre el soporte es el factor principal que provoca el incremento en la actividad del sistema catalítico. El efecto de promoción se debe de igual manera al tipo de sitios formados, que son diferentes electrónicamente a los que se forman en los sistemas monometálicos (Topsoe H. y Clausen B. S., 1996). El Co se encuentra en sus tres diferentes fases coexistiendo durante la reacción (figura 3): disuelto en el soporte, en la fase termodinámicamente estable de sulfuro de cobalto ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ ) y en el compuesto  $\text{CoMoS}$  (relacionado a la actividad catalítica) cuya textura es como el  $\text{MoS}_2$ , con átomos de Co incorporados y cuya celda unitaria no se ha definido en cristalografía (Topsøe, et al., 1996 y Lauritsen J.V., et al., 2000). Concluyendo que la actividad en HDS está relacionada con la presencia de estructuras Co-Mo-S que consisten de pequeños racimos (clusters) de  $\text{MoS}_2$  con átomos del promotor localizados en los bordes (Bouwens S. M., et al., 1994; Hensen E. y van Santen R.A., 1998 y Byskow, et al., 1999). Proponiendo que el papel que juega el Co es el de crear nuevos sitios activos.

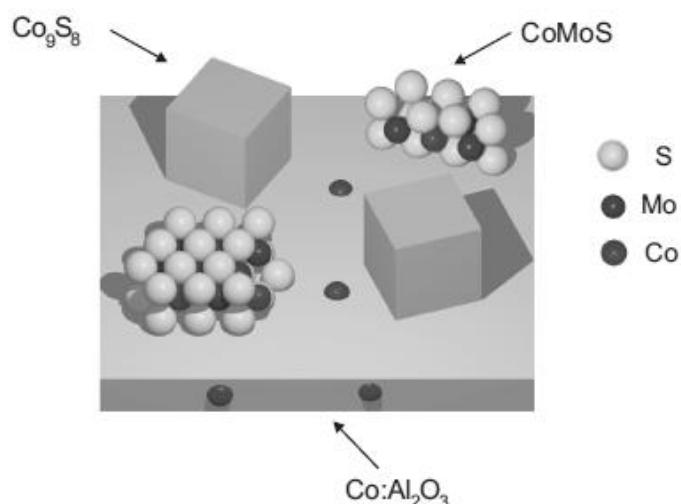


Figura 3. Representación esquemática del modelo Co-Mo-S bajo condiciones de reacción (Lauritsen, et al., 2003).

### 1.1.1.2 Soporte

La actividad del catalizador depende del número de sitios activos y la distancia entre ellos, lo cual puede ser controlado con la ayuda de un soporte. Por lo que el soporte catalítico debe poseer un área superficial específica grande ya que se considera como un factor de gran importancia para lograr una óptima dispersión del componente activo. El soporte puede cambiar la actividad y/o la selectividad de un catalizador mediante cambios morfológicos e interacciones metal-soporte (Prins R. et al., 1989).

Las principales razones por las que se utilizan catalizadores soportados en la industria son (Shell Oil, Patents WO 05/070542, WO 05/070543, 2005):

*-Precio:* los componentes catalíticamente activos de un catalizador soportado suelen ser metales caros, pero como están finamente dispersos representan una pequeña parte de la masa total del catalizador. Por ejemplo los metales Rodio y Rutenio son muy efectivos como catalizadores en la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos, pero se usan soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o carbones activados en porciones muy pequeñas como el 0.5% en peso (Chianelli R.R, 2006).

*-Actividad:* un soporte adecuado, con elevada área superficial, puede facilitar la dispersión de la fase activa e incrementar la actividad. Esto da lugar a altas velocidades de reacción, cortos tiempos de reacción y máxima producción (Breyoord E., 2005).

*-Selectividad:* los soportes pueden afectar a la selectividad de los catalizadores, al interactuar químicamente con las fases activas, o bien, de un modo estructural, al favorecer la accesibilidad de

determinados reactivos o la salida de determinados productos (Breyoord E., 2005).

*-Regenerabilidad:* los soportes suelen facilitar la separación de los catalizadores y productos, de manera que facilitan los procesos de regeneración y ayudan a que los costes del proceso se mantengan bajos (Llanos Z.R., et al., 2000).

La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es el material mas usado como soporte para catalizadores para HDS desde 1967 (Topsoe H., et al., 1996). Otro material que se estudio como alternativa para soporte fue el  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Prins R. et al., 1989 y Abotsi G.M.K., et al., 1989). Posteriormente, las investigaciones se enfocaron ala síntesis de óxidos para ser usados como soporte, ejemplo de dichos óxidos son: óxidos de aluminio, magnesio, titanio, de zirconio, aluminosilicatos, zeolitas, etc. En la figura 4 se muestra el enfoque referente a la investigación y búsqueda del soporte ideal para catalizadores durante el período 1967-1993 hace 17 años (Delmon, et al.,1999).

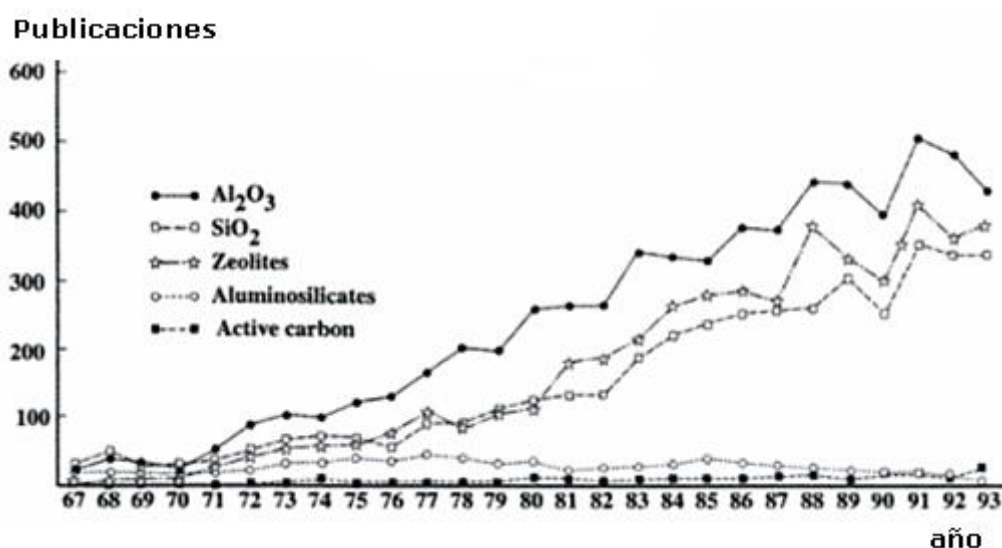


Figura 4. Número de publicaciones referente a la preparación de catalizadores con los soportes más usados en el periodo 1967-1993 hace 16 años (Delmon, et al.,1999).

En la actualidad en el proceso de HDS se utilizan catalizadores basados en sulfuros de metales de transición (SMT) como el Mo y W promovidos por Ni o Co (Rana, et al., 2004; De la Rosa, et al., 2004) y soportados en alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), en algunos casos modificada con algunos otros óxidos (por ejemplo  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.) (Whitehurst, et al., 1998; Zhaobin, et al., 1991; Tushar, et al., 2008; Shabtai et al, 1987; Cattenot, et al., 2001).

El aceptado uso de la alúmina como soporte se le atribuye a sus propiedades texturales y mecánicas, así como la habilidad que ofrece

para regenerar estos catalizadores después de un intenso uso en condiciones de hidrotratamiento y la más importante para la industria es su relativamente bajo costo (Euzen P., et al., 2002). Sin embargo, desde su introducción a la industria, algunos estudios revelan que la alúmina no es inerte respecto a los iones promotores de Co o Ni, ya que puede formar fases como  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  o incluso afectar la fase Co-Mo-S relacionada con la actividad catalítica (Topsøe H. y Clausen B.S., 1981 y Candia, et al., 1984). Por lo que en el desarrollo de catalizadores para HDS se pretende entre otros aspectos modificar la interacción entre la fase activa y el soporte.

El número de publicaciones referente al estudio sobre nuevos soportes para HDS se sigue incrementando como se observa en la figura 5, debido a la necesidad de encontrar un reemplazo para la alúmina manteniendo ciertos objetivos, como aumentar la dispersión de la fase activa, disminuir la concentración de la fase epinela que se forma al aumentar los contenidos de Co(Ni) en el catalizador soportado en alúmina, reducir la desactivación por coque, etc. (Grange P. y X. Vanhaeren, 1997).

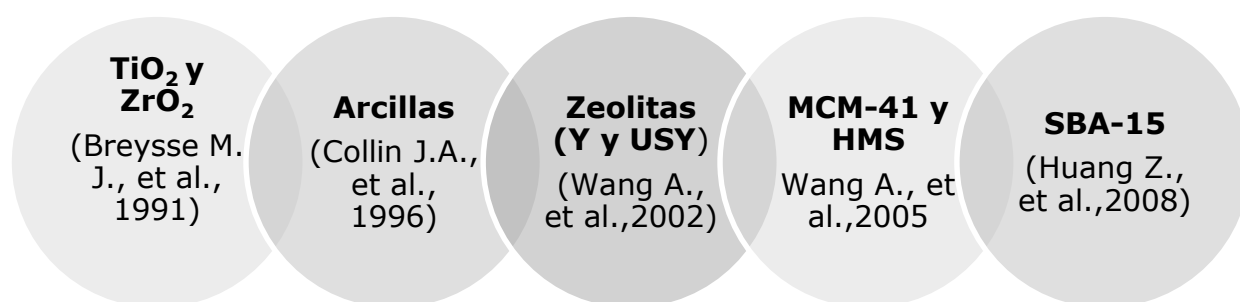


Figura 5. Materiales estudiados recientemente como alternativa para soporte de catalizadores para HDS (Breysse M., et al., 2003).

Recientemente, el estudio para encontrar el soporte adecuado para catalizadores de HDS se enfoca a materiales mesoporosos de sílice (MCM-41, HMS, SBA-15, SBA-16, etc.), los cuales son buenos candidatos principalmente por las propiedades texturales que presentan. El material llamado Santa Bárbara Amorfo (SBA-15) ha captado la atención debido a sus propiedades, las cuales son muy similares a las presentadas por la MCM-41 pero con un alto grado de ordenamiento hexagonal de la estructura porosa, mayor tamaño de poros y mayor espesor de pared de poro. Debido a su alta densidad de poros, estos materiales tienen una gran área superficial específica y un volumen de poro elevado (Yogesh V., et al., 2008; Zhao D., et al., 1998; Wang Y., et al., 2005).



Ya se han reportado catalizadores que utilizan el SBA-15 como soporte alternativo, mostrando buena actividad catalítica en la reacción de HDS (Vradman L., et al., 2003; Kumaran GM, et al., 2006; Dhar et al., 2005; Nava, et al., 2009). Se reportó un mejor desempeño en reacciones de HDS para los catalizadores de Mo, CoMo y NiMo soportados en SBA-15 comparado con el observado en catalizadores soportados en alúmina. Recientemente se publicó la síntesis de un catalizador CoMo/SBA-15 usando el tiomolibdato de amonio como precursor del Mo obteniendo altas actividades catalíticas comparadas con su contraparte CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Huang, et al., 2008).

## **1.2 Síntesis de catalizadores soportados para HDS**

En la síntesis de catalizadores soportados hay dos pasos importantes. El primero consiste en incorporar el precursor que contiene el componente activo sobre el soporte. El segundo paso es la transformación del precursor a fase activa, mediante la activación y dependiendo de la reacción en la que se utilizará el catalizador, la fase activa puede ser un óxido, estar en forma de sulfuro o encontrarse en su estado metálico (Delmon, et al., 1999).

### **1.2.1 Incorporación de la fase activa en catalizadores soportados**

Es importante seleccionar el método de incorporación de la fase activa sobre el soporte ya que se pretende sintetizar un catalizador con una buena dispersión de la fase activa sobre el soporte.

#### **1.2.1.1 Método de precipitación homogénea**

Este método fue descrito por el grupo de Topsoe (Topsoe, et al., 1981; Wivel C., et al., 1981; Candia R., et al., 1982 y Chianelli R.R., 1984), permite precipitar metales de transición en un medio sulfuroso de una manera simple, por lo que este método ofrece ventajas en cuanto a homogeneidad y textura de los sólidos obtenidos (Patnaik P., 2004; Ramirez J., et al., 1993; Olguin E., et al., 1997; Vrinat M., et al., 1999; Rangel R., 2002 y Baerns M., 1997).

#### **1.2.1.2. Método de descomposición de tiosales**

Este método es relativamente sencillo y consiste en descomponer tiosales por diferentes métodos como el tratamiento térmico, la reducción u oxidación, etc., (Naumann A.W., et al., 1982 y Liang K.S., et al., 1984) para obtener compuestos de bajo peso molecular, que generalmente son óxidos o sulfuros. La ventaja de este método radica en lograr un máximo de distribución del metal promotor alrededor de los cristalitos de MoS<sub>2</sub>.

### **1.2.1.3. Método de impregnación incipiente.**

Este es el método mas usado en la actualidad para la depositación de una fase sobre un soporte (Gonzalez R.D. y Miura H., 1994; Shwarz J.A., 1992 y Contescu C. y Vass M.I., 1987). Para añadir el metal al soporte mediante impregnación el catalizador se sumerge en una solución que contenga a los metales. Los metales se añadirán a la superficie del soporte, después de la impregnación el catalizador es primeramente secado a temperatura ambiente y posteriormente activado. El método de impregnación se basa en la adsorción de la solución en el soporte y es caracterizada por que los periodos de exposición del soporte a la solución que contiene a los metales es corto relativamente y la concentración del metal lograda es alta, sin embargo, la desventaja que presenta este método es que la distribución del metal en el soporte no es homogénea (Trejo F., et al., 2008).

### **1.2.1.4. Método de deposición química de vapor (CVD).**

El método de CVD se ha usado como alternativa para sintetizar este tipo de catalizadores (Pophal C., 1997; Segawa K y Yoshinaka S., 1998; Segawa K., et al., 2000 y Kubota T., et al., 2001). En este método el substrato se expone a uno o mas precursores volátiles, los cuales reaccionan o se descomponen sobre la superficie del substrato para producir el depósito deseado (Dobkin y Zuraw, 2003).

## **1.2.2 Etapa de Activación**

El proceso que se realiza durante el último paso en la formación de la fase activa es nombrado: calcinación, reducción o sulfuración. Estas últimas etapas especialmente la reducción y sulfuración son usualmente llamadas activación (Haber J., 1991).

La IUPAC define la activación como la transformación del precursor a fase activa, siendo esta una etapa crucial ya que determina o influye en gran parte sobre las propiedades del catalizador tales como: actividad, selectividad y estabilidad.

Los catalizadores comerciales estan usualmente disponibles en forma de óxido inactivo, el cual debe ser transformado en sulfuros de metal activos antes de su uso. Estos catalizadores son generalmente sulfurados de manera *in situ*, con un agente sulfurante tales como CS<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, etc., dentro del reactor de hidrotratamiento (Texier S., et al., 2004). El tratamiento de sulfuración de manera *ex situ* muestra ciertas ventajas sobre la sulfuración de manera *in situ* utilizando gases menos nocivos que los tóxicos y de mal olor agentes sulfurantes como el CS<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub> (Yamada S., et al., 2001).

### **1.2.2.1 Influencia de la atmósfera y temperatura de activación**

La activación generalmente se lleva a cabo a una temperatura moderada entre 300-400 °C en presencia de una mezcla de gases tales como H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, etc., no existen estándares de velocidad de calentamiento, temperatura final y porcentaje en la mezcla de los gases, por lo que cada uno de los autores tratan de buscar las condiciones adecuadas para su investigación. Destacando que en esta época aún existen desacuerdos en la literatura acerca del mejor procedimiento de activación para catalizadores de HDS.

Vrinat et al., en 1985 usaron un flujo de 15% de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> con una velocidad de calentamiento de 4-12 °C/min, para llegar a una temperatura final de 400 °C manteniendola así durante 4 h. Olive et al., en 1985 iniciaron su experimento a una temperatura de 150 °C, la cual se incrementaría hasta 320 °C manteniendola así durante 2 h, posteriormente, se aumenta hasta 350 °C por 2 h más usando un flujo de 3% en H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>.

**Ripperger y W. Saum en 1977**, utiliza una temperatura de 400 °C con una velocidad de 1.5 °C/min para mantener esa temperatura durante 4 h con un flujo de 2% de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>.

Gachet et al., 1984, afirman que este proceso de sulfuración usando H<sub>2</sub>S puro es más rápido que con mezclas de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> y se obtiene catalizadores dos veces más activos en HDS que los sulfurados con la mezcla de gases H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>

Hargreaves y Ross en 1979, concluyeron a favor de una sulfuración a 400°C seguida de una reducción a 220°C.

R. Prada Silvy evaluó el procedimiento de activación combinando sulfuración y reducción, en un rango de temperaturas desde 300 hasta 800°C sobre catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Prada, et al., 1989), usando los gases H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub> o mezcla de ambos. En su estudio la temperatura de 400°C y la reducción antes de sulfuración favoreció en la actividad catalítica del catalizador.

En el 2003, Cedeño reportó un estudio sobre la activación en catalizadores de Mo soportados en alúmina modificada con Nb (Mo-Nb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La activación del catalizador fue realizada a presión atmosférica con dos mezclas sulfurantes: H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub>. Mostrando mayor actividad catalítica el catalizador activado con H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> a 400 °C. El comportamiento de este tipo de materiales fue atribuido a una mejor dispersión del Mo no observada en el catalizador activado con atmósfera de H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> (Cedeño, et al., 2003).

Radoslav, realizó un estudio sobre la influencia de la temperatura de activación sobre las propiedades del catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con el objetivo de encontrar la temperatura de activación óptima. El rango de temperatura usado fue de 240 a 340 °C en atmósfera de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>. Concluyendo que la formación de especies de sulfuro de molibdeno es mayor en la muestra tratada a 300 °C (Radoslav, et al., 2007)

Candia, et al., 1984 observaron que al aumentar la temperatura de sulfuración de 400 °C a 600 °C, la fase activa de Co-Mo-S en los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cambia de fase tipo I que es la que interactúa fuertemente con la alúmina a la fase tipo II la cual exhibe enlaces débiles con el soporte y por lo tanto mayor actividad específica.

Como se puede observar, cambios en las condiciones de activación genera modificaciones significativas sobre la estructura y actividad de los catalizadores basados en MoS<sub>2</sub>. Hasta el momento, el efecto de las condiciones de activación, especialmente en SBA-15 no se ha investigado ampliamente, por lo que en el presente trabajo se desarrolla un estudio detallado sobre la activación de catalizadores con el sistema CoMo/SBA-15 y a manera de comparación con el sistema tradicional usado en la industria CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, variando la atmósfera y la temperatura.

### **1.3. Material SBA-15**

El SBA-15 pertenece a la clasificación de los materiales mesoporosos al igual que el MCM-41, el cual ya se ha estudiado ampliamente y se ha demostrado que como soporte de catalizadores CoMo exhibe altas actividades para la HDS del DBT. En el estudio comparativo realizado por Song y Reddy reportaron que CoMo/MCM-41 mostró mas actividad que los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con altas cargas de Mo (Song C., et al., 1996). El SBA-15 posee propiedades semejantes al MCM-41 pero con la ventaja de presentar mayor estabilidad térmica e hidrotérmica (Zhao et al., 1998). El estudio de la funcionalización del SBA-15 con iones de metales de transición tales como Co, Ni, V, Mo, etc., se ha incrementado debido a que para un catalizador soportado para HDS es importante lograr una alta dispersión del componente activo sobre el soporte y siendo el SBA-15 una estructura de poros ordenados presenta propiedades importantes que favorecen la reactividad (Ohtsuka Y., et al., 2003).

El SBA-15 posee propiedades importantes que no presentan los soportes tradicionales: elevada superficie específica de 600-1000 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de 0.8-1.3 cm<sup>3</sup>/g, con alto ordenamiento hexagonal de los poros con tamaños en el rango de los mesoporos (figura 6a), pared de poro gruesa, posee una superficie rugosa debido

a la presencia de islas de  $(\text{SiO}_2)_n$  en la superficie del material (Gedat et al., 2002), lo que le infiere estabilidad térmica e hidrotérmica y distribuciones estrechas de tamaño de poro (figura 6b).

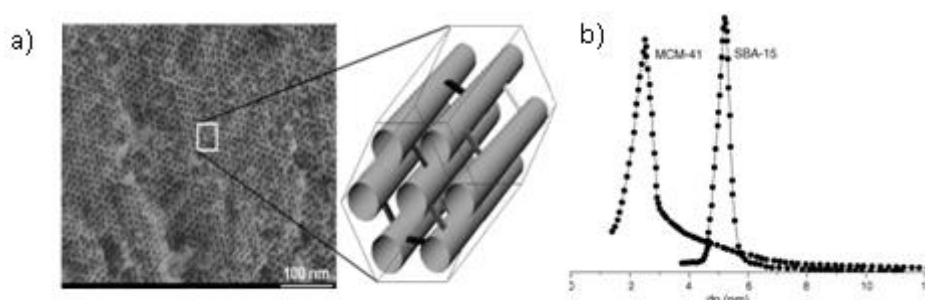


Figura 6. Propiedades del SBA-15. a) Arreglo hexagonal del SBA-15 observado con microscopía electrónica de barrido (MEB), b) Comparación de distribución de tamaño de poro de MCM-41 y SBA-15 (Gedat et al., 2002).

Mediante difracción de rayos X (DRX) se observa que el patrón característico del SBA-15 (figura 8), presenta tres señales características (100), (110) y (200), asociadas a la simetría hexagonal ( $p6mm$ ) en dos dimensiones (2D). El SBA-15 calcinado tiene un valor de  $d(100) = 9.57$  nm con un parámetro de celda  $a_0 = 11$  nm, poros cilíndricos con tamaños entre 4 y 30 nm, volumen de poro alrededor de 0.85 cc/g y un espesor de pared ( $w$ ) uniforme (3- 6 nm), (Yang et al., 1998; Rayo P., 2009 y Feng et al., 2000)

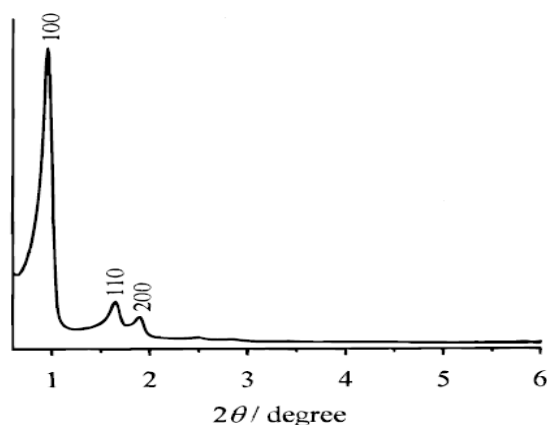


Figura 7. Patrón de difracción de rayos X característico del SBA-15 (Feng et al., 2000).

### 1.3.1 Síntesis del SBA-15

El proceso para la síntesis del SBA-15 consta de cuatro etapas principales (figura 9):

(i) Formación de micelas. Los surfactantes conocidos como Pluronic (P123, F127 etc.) son compuestos anfífilicos y son capaces de formar micelas con un núcleo hidrófobo constituido por bloques poliméricos del tipo: óxido de polietileno, óxido de polipropileno, óxido de polietileno; los cuales se pueden abreviar de la siguiente manera

(EO)<sub>n</sub>-(PO)<sub>m</sub>-(EO)<sub>n</sub> donde los subíndices indican la longitud de cada bloque polimérico. Los surfactantes anfifílicos poseen dos tipos de cadena, el bloque EO hidrofílico (afinidad por el líquido) y el bloque PO hidrofóbico (repele al líquido) figura 8a, dando origen a micelas cúbicas y hexagonales (figura 8b). Esta síntesis se realiza en medios fuertemente ácidos por lo que se puede ajustar la acidez del medio acuoso mediante el uso de ácidos como HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

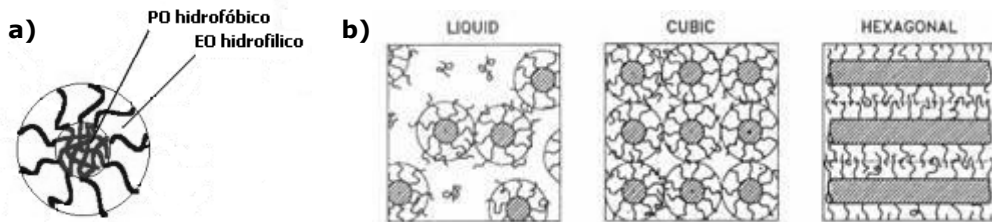


Figura 8. a) Constitución de una micela y b) formación de micelas cúbica y hexagonal.

(ii) Material mesoestructurado. Con la adición del precursor inorgánico (la fuente de silicio) que pudiera ser tetraetilortosilicato (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS) o tetrapropoxisilano (TPOS), etc., estas especies 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 (figura 9b).

(iii) Añejamiento. Para obtener una mesoestructura consolidada el material se envejece durante 12 h a 80°C.

(iv) Obtención del SBA-15. Finalmente, se remueve el surfactante. El surfactante puede ser removido por varios métodos como tratamientos térmicos (Zhao et al., 1998; Yang et al., 1998 y Imperor-Clearc et al., 2000), lavado o extracción (Kruk et al., 2000; Maria Chong. et al., 2003), reflujo a baja temperatura (Zhao et al., 1998), tratamientos ácidos (Yang et al., 2003 y Yang et al., 2004) o tratamientos con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Yang et al., 2004).

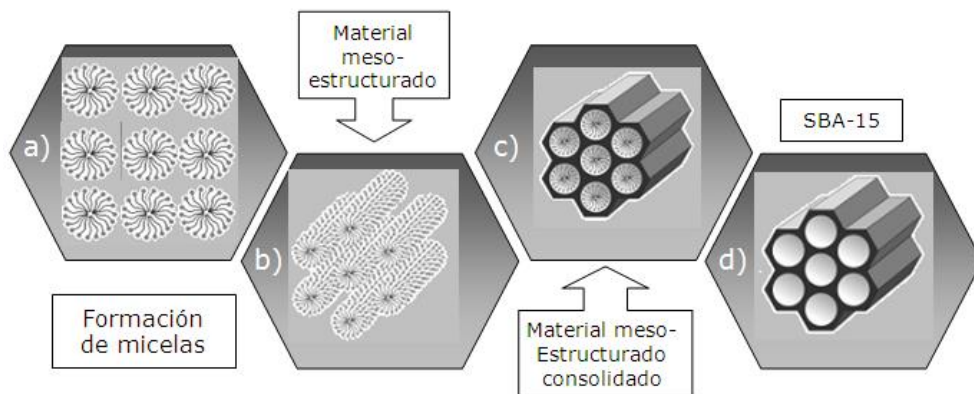


Figura 9. Esquema general sobre la síntesis del SBA-15. a) Formación de micelas, b) Envejecimiento, c) Obtención del sólido y d) Eliminación del surfactante.

### 1.3.2 Propiedades controlables en la obtención del SBA-15

Desde la publicación del procedimiento reportado por Zhao D., et al., 1998, se han venido presentando modificaciones a tal método para la síntesis del SBA-15, contribuyendo con información de tal manera que en la actualidad se puede obtener el material SBA-15 con propiedades específicas mediante la manipulación de ciertas variables.

#### 1.3.2.1. Morfología

En la síntesis del SBA-15 la morfología de las partículas del SBA-15 es una propiedad que depende de varios parámetros entre ellos están:

-*La fuente de silicio.* Las fuentes de silicio que se pueden utilizar son TEOS, TMOS, metasilicato de sodio etc., por ejemplo el TMOS produce SBA-15 en forma de fibras (figura 10a) en presencia del surfactante P123 con un diámetro uniforme de  $\sim 10\mu\text{m}$  que se compone de un conjunto de cables de  $\sim 300\text{nm}$ .

-*Tipo de surfactante.* Usando el copolímero F127 como surfactante y TEOS como fuente de sílice la morfología del SBA-15 se presenta en forma de esferas (figura 10b). El tamaño de las microesferas se controla por la cantidad de TEOS adicionada (Stevens et al., 2006 y Zhao et al., 2000).

Cuando se utiliza TEOS y el surfactante P123 (figura 10c) se obtiene SBA-15 en forma de rodillos con un diámetro de  $\sim 1\mu\text{m}$ . (Fulvio, et al., 2005; Bao, et al., 2004; Joo, et al., 2002 y Zhao et al., 2000).

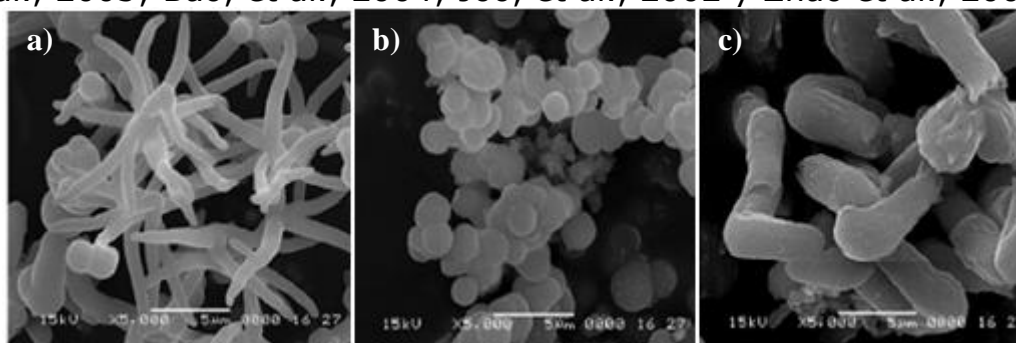


Figura 10. Morfologías que presenta el SBA-15. a) Fibras, b) Esferas y c) Rodillos.

- *Adición de sales inorgánicas.* Las sales inorgánicas tienen un efecto importante en las propiedades de la micela (Kabalnov et al., 1995) la mayoría de las sales inorgánicas disminuye la solubilidad de solutos orgánicos en agua (efecto de solvatación), (Colins et al., 1985; y Desai, et al., 2001), concentración crítica micelar (MCM),

temperatura crítica micelar (TCM), turbidez del surfactante y disminuye el radio termodinámico de la micela. Al adicionar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se obtienen gyroides y en presencia de  $\text{MgSO}_4$  se obtienen partículas que simulan discos. Sin embargo, cuando se adiciona baja concentración de sales inorgánicas como  $\text{LiCl}$  o  $\text{NaCl}$  se obtienen membranas de sílice meso-macroporosa.

- *Adición de cosurfactantes.* El SBA-15 presenta forma de esferas cuando se utiliza cosurfactantes catiónicos como el bromuro de cetilmetil amonio (CTAB) a condiciones ácidas, obteniéndose partículas con diámetros de  $\sim 1\mu\text{m}$ .

### **1.3.2.2. Diámetro de poro (dp)**

- *Tiempo de agitación y Temperatura.* El diámetro de poro se puede ajustar mediante la manipulación de la temperatura de reacción desde  $35$  a  $140^\circ\text{C}$  y tiempo de reacción que puede ser de  $11$  a  $72$  h, (Kruk M. y Jaroniec M., 2000). El diámetro de poro (dp) de la SBA-15 disminuye con el incremento de la temperatura de síntesis (Zhang et al., 2005; Van Der Voort et al., 2002; Miyazawa et al., 2000; Kruk et al., 2000; Galarneau et al., 2003; Lu et al., 2005; Imperor-Clerk et al., 2000; Fulvio et al., 2005; Wang et al., 2007).

- *Longitud de la cadena del polímero.* Otra variable que puede influir en el diámetro de poro es el núcleo de las micelas hidrofóbicas formadas por bloques de mayor tamaño PO (Impéror-Clerk et al., 2000).

### **1.3.2.3. Volumen de microporos**

- *Adición de sales inorgánicas.* El volumen de los microporos depende del efecto hidrofóbico debido a cambios micelares principales con la adición de sales: disminuye la polaridad de la solución y aumenta el número de agregados (aglomerados), existe una disminución gradual del volumen de poro debido a una generación de empaquetamiento denso de moléculas de P123 que forman micelas y crecen en unidades cilíndricas (rodillos) derivado de un posible aumento en el número de agregados y reduciendo el número de unidades de rodillos (Kubo et al., 2007).

- *Longitud de la cadena del polímero.* La cantidad de microporos y el espesor de pared se ve influenciada por la longitud de la cadena del polímero  $\text{EO}_n$  (Kruk et al., 2003, Bennadja et al., 2001; Kipkemboi et al., 2001; Impéror-Clerk et al., 2000). La relación del número de unidades de PO y de EO que forman el copolímero son responsables de la estructura de la mesofase (laminar, hexagonal, cúbica etc.) (Kipkemboi et al., 2001; Impéror-Clerk et al., 2000).

### **1.3.2.4. Espesor de pared (w).**



El espesor de pared (w) de los poros se puede controlar si se manipula la relación sílice/surfactante ya que esta influye en la conectividad por la formación de microporos (Bao et al., 2004; Kruk et al., 2003; Van Der Voort et al., 2002; Miyazawa et al., 2000).

### 1.3.2.5. Estabilidad térmica e hidrotérmica.

La estabilidad térmica e hidrotérmica depende en gran medida de la condensación de la sílice y esta a su vez depende de la temperatura y tiempo de calcinación.

-*pH*. Cuando el pH está por arriba del punto isoeléctrico de la sílice (pH~2), no ocurre la precipitación de la misma o únicamente se obtiene gel de sílice. A valores de pH neutros (pH~7), se obtiene sílice amorfa desordenada.

### 1.4. Evaluación de catalizadores en reacción de Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

La HDS además de ser una de las operaciones más importantes, es una de las menos entendidas desde el punto de vista del origen de la actividad catalítica. Consecuentemente, las diversas investigaciones se dirigen hacia el entendimiento de la química de la HDS (Girgis B. y Gates B.C., 1991 y Gates B.C, 1991). Los compuestos tiofénicos se eligen como moléculas modelo en el estudio de estas reacciones, debido a su menor reactividad, esencialmente en la HDS de naftas. En el caso de fracciones más pesadas que las gasolinas, los benzotiofenos, dibenzotiofenos o benzonaftatofenos son más representativos de la HDS, dependiendo si se trata de diesel o gasóleo (Vil Z. y Zdrzil M., 1989 y Kastelan H., et al., 1984). En la figura 11 se muestran los compuestos junto con su estructura, que forman parte del petróleo, dependiendo de la complejidad de su estructura será su reactividad (Torres-Mancera P., et al., 2005).

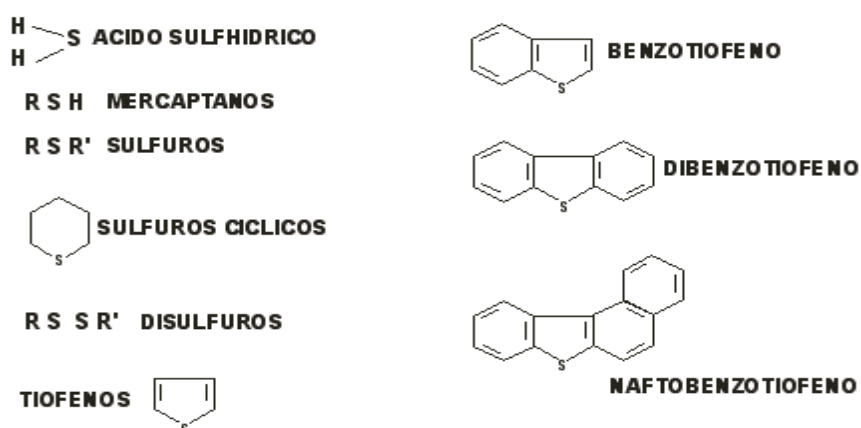


Figura 11. Compuestos de azufre que contiene el petróleo.

El desarrollo catalítico para la reacción de HDS del DBT para un catalizador Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fue reportado por Knudsen y Bataille (Knudsen K.G. et al., 1999 y Bataille J.L., et al., 2000), donde mencionan que existen dos rutas posibles de reacción que llevan a la remoción del azufre. Estas rutas se presentan en la figura 12. La primera ruta es la "extracción" directa (hidrogenólisis) del átomo de azufre de la molécula (desulfuración directa, DSD), que da como producto el bifenilo (BF). La segunda ruta es la prehidrogenación de un anillo aromático seguida por la eliminación del átomo de azufre (HYD) que da como producto el ciclohexilbenceno (CHB). Diversas pruebas han demostrado que la reacción de HDS para DBT se lleva a cabo preferencialmente a través de la ruta de desulfuración directa (Bataille J.L., et al., 2001; Michaud P., et al., 1998; Duayne Whitehurst, D., et al., 1998).

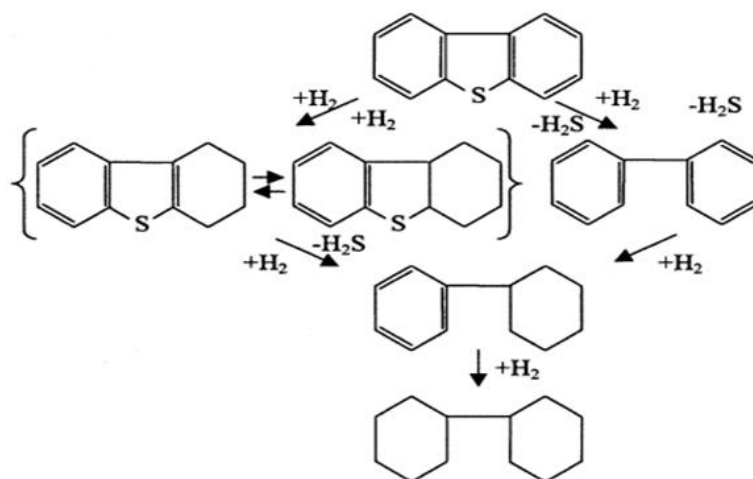


Figura 12. Reacción de HDS del DBT, en un catalizador Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Knudsen K.G., et al., 1999).

Estas reacciones son esencialmente irreversibles bajo condiciones industriales de reacción (340-425°C y 55-170 atm). Las constantes de equilibrio de las reacciones de hidrogenólisis disminuyen al incrementarse la temperatura, y son exotérmicas, teniendo calores de reacción del orden de 10 a 20 kcal/mol de hidrógeno consumido (Gates, B.C, 1991).

### 1.5. Justificación.

El petróleo es la fuente de energía más importante a nivel mundial y siendo México uno de los principales productores es importante desarrollar catalizadores con mayor eficiencia con el propósito de darle un mayor valor agregado a este producto de exportación.

Los compuestos de azufre son los que ocasionan mayor problema en el tratamiento del petróleo, dando origen desde problemas técnicos

corrosivos hasta ambientales; en cuanto mayor contenido de azufre menor calidad del petróleo, por lo tanto su precio es menor.

Se han reportado avances en desarrollo de catalizadores soportados para HDS, mostrando que actualmente el catalizador soportado SBA-15 presenta un gran desempeño en reacciones de HDS (Breysse M., et al., 2003; Lizama L. y Klimova T., 2008; Z.D. Huang, et al., 2008; R. Nava, et al., 2009; R. Huirache-Acuña, et al., 2009) superando al usado en la industria CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Resultados reportados anteriormente resaltan la etapa de activación como un paso crucial en la síntesis de catalizadores ya que después de esta etapa la estructura y composición de las especies activas se ven alteradas mostrando efecto a su vez en la actividad catalítica.

Habiendo identificado áreas de oportunidad durante la síntesis de estos catalizadores, el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto que tiene la variación de la atmósfera y temperatura de activación sobre la actividad catalítica en la reacción de HDS del DBT, preparando catalizadores que compitan con los catalizadores utilizados comercialmente.

Para este fin, aprovechando las ventajas que posee el SBA-15 y seleccionando como fase activa Co-Mo, se sintetizaron dos series de catalizadores mediante el método de impregnación incipiente que se utiliza en los catalizadores convencionales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y se activaron en atmósfera tradicional y en una más "amigable" al medio ambiente, a tres temperaturas que se encuentran en el rango que en base a la revisión bibliográfica es favorable en la formación de la fase activa.

## **HIPÓTESIS**

Existe una relación entre las condiciones de activación de los materiales (CoMo/SBA-15) y las propiedades catalíticas (reacción de HDS del DBT).

## **OBJETIVO PRINCIPAL**

Estudiar el efecto que tienen las diferentes condiciones de activación de los catalizadores CoMo/SBA-15 y CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la actividad catalítica en la HDS del DBT,

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar el material mesoporoso SBA-15 que se usara como soporte de catalizadores para HDS del DBT.
- Preparación y activación de catalizadores CoMo/SBA-15 y CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Estudiar los cambios que ocurren en las propiedades fisicoquímicas del catalizador cuando se activa a diferentes temperaturas y atmósferas, mediante las técnicas de fisisorción de nitrógeno, DRX, SEM, TEM, MicroRaman.
- Evaluar el efecto que origina las condiciones de activación en la actividad catalítica, específicamente en la reacción de HDS de DBT.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se describe la metodología experimental para la síntesis del soporte SBA-15 y catalizadores CoMo/SBA-15 y CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el método de activación, evaluación catalítica y las técnicas aplicadas para su caracterización.

A continuación se describe la preparación del soporte y catalizadores.

### 2.1. Preparación del soporte SBA-15

El SBA-15 se sintetizó siguiendo una modificación en el método reportado en la literatura (Zhao D., et al., 1998).

Se disolvieron 8 g de copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> (Pluronic P123, Aldrich) en 240 g de agua y 28.6 g de ácido clorhídrico concentrado (HCl) a 40 °C.

Posteriormente, se añaden gota a gota 16 g de tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich) manteniendo en agitación durante 24 h para lograr la precipitación de las especies de sílice (SiO<sub>2</sub>).

El material que se obtuvo en forma de gel se transfirió a un recipiente de teflón y se mantuvo a una temperatura de 90 °C durante 48 h.

Se lavó y se filtró el material con agua desionizada y mediante extracción Soxhlet a 70 °C se removió el surfactante usando una mezcla de 970 ml de etanol y 30 ml de HCl concentrado, dejando secar a temperatura ambiente y al vacío durante una semana.

Para efecto de comparación, el soporte comercial que se usó es  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sigma-Aldrich; 157 m<sup>2</sup>/g).

## **2.2 Síntesis de catalizadores CoMo/SBA-15 y CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

La preparación de los catalizadores se efectuó mediante el método de impregnación incipiente de los soportes, en base al diagrama de flujo (figura 13).

El contenido de Mo y Co se fijó en base al utilizado en los catalizadores comerciales en donde el Mo se encuentra entre 8-12% peso y el Co del 2 al 5% (Sampieri A., et al., 2005 y Murali Dhar G., et al., 2005). En este caso el contenido de Mo y Co es del 12 y 3 % en peso, respectivamente obteniéndose una relación atómica Co/(Co+Mo) de 0.2. Los cálculos se presentan en el apéndice A.

Primeramente 2 g del soporte (SBA-15 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se añadieron a 100 ml de una solución de cloroformo saturada con dimetilditiocarbamato de cobalto (DMTCo) y se mantuvo en agitación durante 2 h. Después se recuperó el precipitado mediante filtración y se dejó secar durante 12 h en vacío. El material obtenido se incorporó a 150 ml de una solución acuosa de tiomolibdato de amonio (TMA) a 50 °C durante 2 h, el TMA se obtuvo mediante el método reportado por Alonso, et al., 2001. El producto final se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente en vacío.

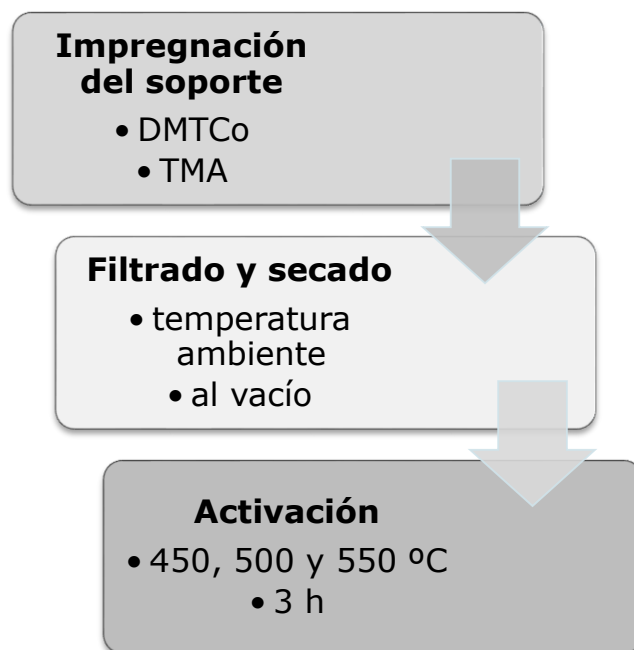


Figura 13. Diagrama de flujo para la síntesis de catalizadores CoMo/SBA-15 y CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.3 Activación de catalizadores.

Antes de ser sometidos a la reacción de HDS los catalizadores requieren ser sulfurados para dar lugar a la fase activa, formada por los sulfuros metálicos.

La activación se llevó a cabo de manera *ex situ* con dos mezclas de gases como atmósfera reductora a través de los siguientes pasos:

- Se pesó 1.3 g de muestra y se colocó la muestra en un portamuestra de cerámica (chalupa)
- Se colocó la muestra en el tubo de cuarzo en el horno tubular
- Se conecta el tubo de cuarzo para entrada y salida de los gases de reducción (H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). Cuando se utilizó la atmósfera de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> se habilitaron recipientes conteniendo NaOH en la salida del tubo de cuarzo para neutralizar la mezcla de gas reductor y evitar su emisión a la atmósfera (figura 14).
- Se hace pasar la corriente de hidrógeno, mientras el horno alcanza su temperatura de operación 450, 500 ó 550 °C con una velocidad de calentamiento de 1 °/min
- Se cambia el gas a la atmósfera de sulfuración con un flujo de 50 ml/min durante 3 h a la temperatura de operación.

- f) Después de este tiempo se enfría con una corriente de nitrógeno hasta temperatura ambiente y el catalizador se transfiere a un recipiente en atmósfera de argón.

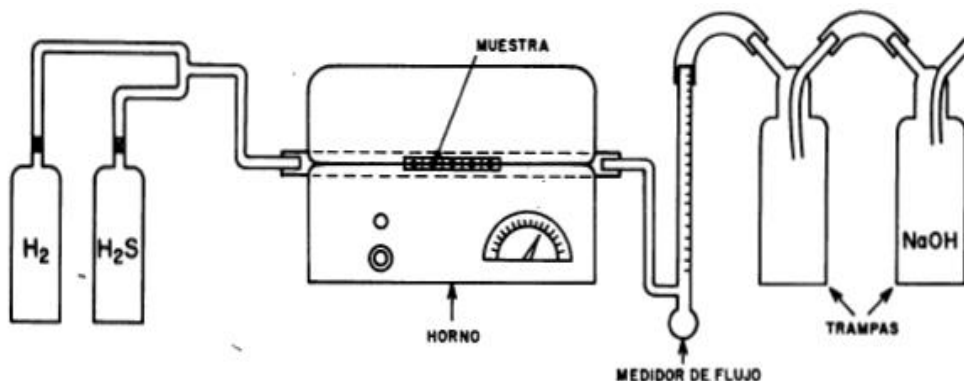


Figura 14. Esquema del equipo de sulfidación con la atmósfera de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>.

Se obtuvieron dos series de catalizadores (doce catalizadores totales):

En la SERIE 1, el material catalítico soportado en SBA-15 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se activó con una mezcla de gases de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (10% vol. H<sub>2</sub>) a 450, 500 y 550° C en un reactor tubular durante 3 h, manteniendo un flujo continuo de 50 ml/min.

En la SERIE 2, el material catalítico soportado en SBA-15  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se activó utilizando H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15% vol. H<sub>2</sub>S) a 450, 500 y 550° C en un reactor tubular durante 3 h, con un flujo continuo de 50 ml/min.

La nomenclatura para estos catalizadores se ilustra en la tabla 2. Donde la letra S define el soporte SBA-15 y la letra A se refiere al soporte de alúmina, el número 1 y 2 denotan la mezcla de gases que se utilizó para su activación en SERIE 1: H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y en serie 2: H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>, las letras A, B y C determinan la temperatura de activación 450, 500 y 550 °C, respectivamente.

Tabla 2. Catalizadores sintetizados en este trabajo.

Atmósfera	Soporte	Temperatura (° C)		
		450	500	550
<i>SERIE 1</i> <i>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>=10%)</i>	SBA-15	S1A	S1B	S1C
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A1A	A1B	A1C
<i>SERIE 2</i> <i>H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>S=10%)</i>	SBA-15	S2A	S2B	S2C
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A2A	A2B	A2C

## 2.4 Técnicas de caracterización de soportes y catalizadores.

En el presente trabajo se usaron diferentes técnicas de caracterización (Figura 15) para analizar las principales propiedades físicoquímicas y estructurales de los materiales obtenidos y relacionar las condiciones de activación con los resultados obtenidos en la reacción de HDS del DBT.

Los soportes y catalizadores se caracterizaron mediante la fisisorción de N<sub>2</sub> (método BET) y por difracción de rayos X (DRX) para analizar las propiedades texturales y la estructura cristalina, respectivamente. Las especies de Mo y Co presentes en los catalizadores fueron analizadas mediante la técnica de espectroscopía Raman (MicroRaman). La morfología de los catalizadores se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y el análisis químico superficial se determinó a través de EDS. Utilizando microscopía electrónica de transmisión (MET) se obtuvo dispersión, longitud y apilamiento del MoS<sub>2</sub>. Solo al precursor se le realizó análisis de estabilidad térmica mediante el método de análisis termogravimétrico (ATG).



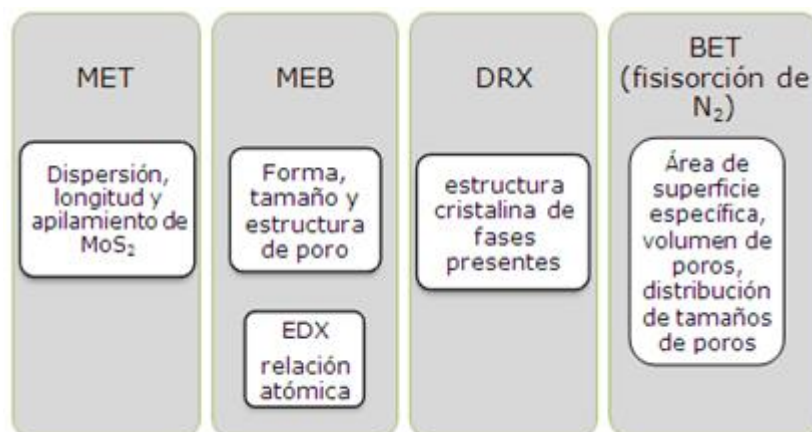


Figura 15. Técnicas utilizadas en la caracterización de los soportes y catalizadores.

#### 2.4.1 Propiedades texturales (fisisorción de N<sub>2</sub>).

La textura de un sólido comprende el área superficial, volumen, tamaño de poro y distribución de volumen de poros por tamaño (Storck, et al., 1998). En este trabajo las propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores se determinaron mediante la fisisorción de N<sub>2</sub> líquido a -196 °C en un equipo Quantachrome, modelo NOVA 100. Previo al análisis de adsorción las muestras se desgasificaron a 300°C durante 4h. Aplicando ecuaciones como la de Brunauer-Emmet-Teller (BET) se calculó el área superficial, así como el diámetro de poros con el método BJH.

Una superficie áspera es considerada porosa si contiene irregularidades más profundas que anchas. La IUPAC clasifica los poros de un material de acuerdo con su tamaño como microporos <2nm, mesoporos 2-50 nm y macroporos >50 nm (figura 16a) y de acuerdo al tipo de poro como poros cerrados (a), poros abiertos (b), poros cilíndricos (c), poros de entrada angosta (d), etc (figura 16b).

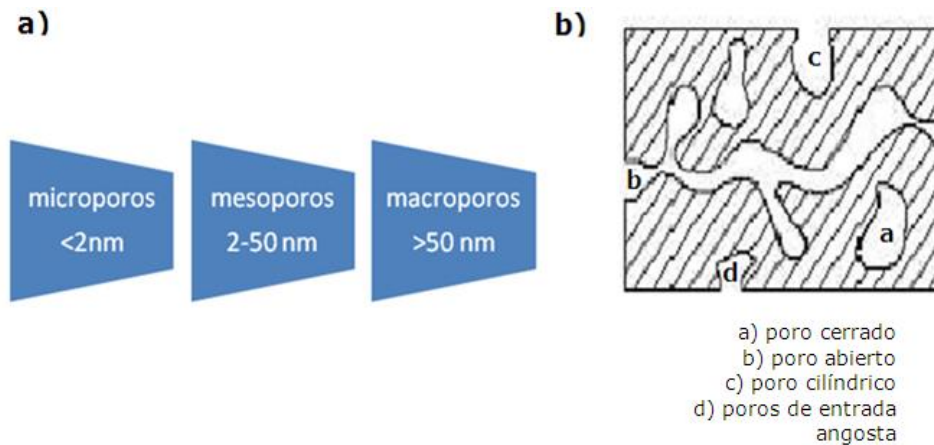


Figura 16. Clasificación de poros de acuerdo al: a) tamaño y b) forma.

En términos generales la adsorción ocurre porque el gas y la superficie del sólido no están en equilibrio. El equilibrio se alcanza por la acumulación de moléculas del gas en la superficie del sólido. Como resultado de la adsorción, se forma una capa de gas adsorbido sobre el sólido. Este proceso continúa hasta que la capa está en equilibrio termodinámico con el gas en contacto con dicha capa. Todos los gases por debajo de sus temperaturas críticas tienden a adsorberse por fuerzas de van der Waals entre las moléculas de gas y la superficie del sólido. Este proceso se denomina adsorción física, a diferencia de la quimisorción en la que se produce un enlace químico entre el gas y la superficie del sólido (Dullien, 1992). La adsorción física y la desorción en macroporos se asume que se efectúa en general mediante un mecanismo de capa por capa. Este tipo de mecanismo si ocurre en una superficie (plana) ideal, estará descrito por la ecuación de BET.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a baja temperatura son una herramienta útil en la caracterización de las propiedades texturales de los materiales. Los datos de adsorción del gas son generados midiendo en equilibrio, el volumen adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa ( $P/P_0$ ) donde  $P$  es la presión del adsorbato en el equilibrio y  $P_0$  la presión de saturación del gas en el equilibrio con el líquido. La forma de la gráfica varía dependiendo del tamaño de los poros y del tipo de interacción adsorbato-adsorbente. Generalmente la isoterma de adsorción se ajusta a uno de los siguientes cinco tipos (Leofantí, et al., 1998):

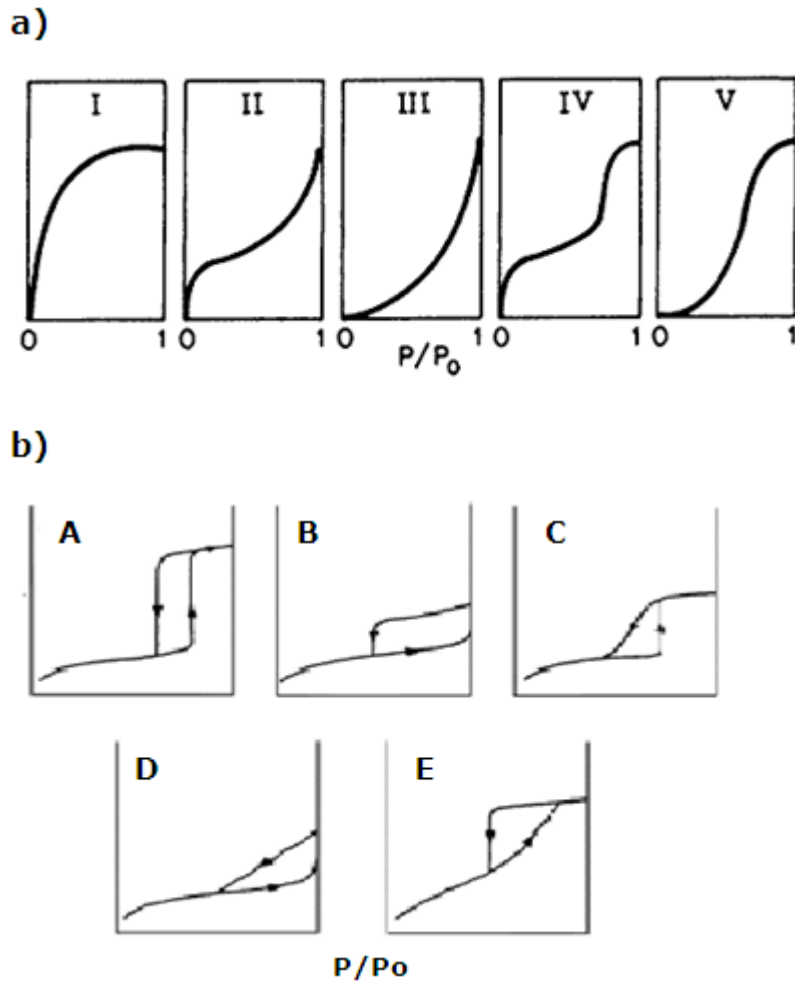


Figura 17. a) Tipos de isoterma. b) Clasificación de isoterma con lazo de histéresis.

El tipo I lo presentan sólidos microporosos y la adsorción se produce a presiones relativas bajas, el tipo II sólidos con poros grandes o sin poros, el tipo III implica fuertes interacciones entre la capa adsorbida y el adsorbato, el tipo IV se presenta en sólidos mesoporosos y presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas, el tipo V resulta de la combinación de las isoterma tipos III y IV característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico (figura 17a).

Adicionalmente, la forma de la histéresis de la isoterma permite concluir sobre la forma de los poros.

Cada mesoporo puede adsorber en un patrón capa por capa pero su tamaño capilar fuerza a que la desorción ocurra desde un menisco esférico en vez de una pared plana, induciendo por lo tanto a un fenómeno llamado histéresis. Existe una clasificación sobre los ciclos de histéresis (figura 17b), el tipo A se presenta en los poros cilíndricos,

el tipo B es característico de poros en forma de rendija, el tipo C aparece en los poros cuneiformes, el tipo D aparece en los poros cuneiformes con entrada cercana y el tipo E aparece en los poros tipo cuello de botella.

En la actualidad para medir el área superficial de cualquier material poroso se utiliza el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) mediante fisiorción de gases nitrógeno u oxígeno líquido a baja temperatura. La teoría BET determina el número de moléculas requeridas para formar una monocapa de gas adsorbido en el sólido. La ecuación básica para encontrar el área superficial BET es:

$$\text{Ecuación 1)} \quad \frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

P = Presión de equilibrio de adsorción

P<sub>0</sub> = Presión de saturación del gas

V<sub>a</sub> = Volumen del adsorbato correspondiente a la presión P

V<sub>m</sub> = Volumen de adsorbato para cubrir la monocapa

C = Constante relacionada al calor de adsorción

En la isoterma se pueden distinguir cuatro zonas o regiones claramente diferenciadas. Estas son las siguientes (figura 18):

La primera región corresponde a la zona de bajas presiones relativas en la que se produce el llenado de la microporosidad con moléculas de adsorbato. Tiene lugar la formación de una monocapa.

La segunda región se trata de una zona en la que la relación entre espesor y volumen adsorbido es lineal. Dicha región se debe a la formación de multicapas de gas adsorbido sobre la monocapa inicial.

La tercera región consiste en una zona en la que el volumen adsorbido experimenta un gran incremento para un mínimo ensanchamiento del espesor de la multicapa. En esta zona de presiones intermedias se observa el fenómeno de condensación capilar dentro de los mesoporos. El valor de presión relativa al que se produce el salto va a determinar el tamaño de poro medio. Asimismo, cuanto más nítido sea el escalón (región más estrecha y salto de mayor pendiente) más estrecha será la distribución de tamaños de poro.

La cuarta y última región se trata de una zona lineal en cuanto a la relación espesor de multicapa-volumen adsorbido. Dicha región se atribuye a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa del material, dando finalmente resultado a la condensación por llenado del espacio entre partículas.

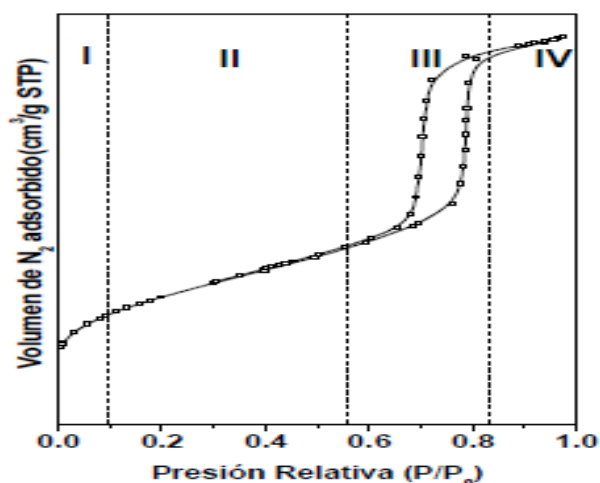


Figura 18. Regiones de una isoterma.

Dado que tanto las características que posee el fenómeno de adsorción como el de transporte de fluidos en el interior de un medio poroso están gobernadas por las dimensiones que tienen los poros que forman su estructura, es importante conocer la denominada "función de distribución de tamaños de poros"  $f(w)$ , la que nos brinda información sobre la abundancia de poros de un tamaño dado que existe en el material. Lo anterior se calculó mediante la desorción de nitrógeno (método de BJH). A medida que se continúa con el experimento de adsorción de  $N_2$  a temperaturas bajas hasta llegar a presiones más altas, se presenta una adsorción en capas múltiples y en última instancia, las capas adsorbidas son suficientemente gruesas para llenar completamente el poro. Subsecuentemente, la acumulación de  $N_2$  resultará en una condensación capilar. Puesto que la presión de vapor disminuye a medida que el tamaño capilar se hace más pequeño, dicha condensación se presentará primero en los poros más pequeños (Storck S., et al., 1998; Schneider P., 1995 y Portela L., et al., 1995)

#### 2.4.2 Estructura cristalina (DRX)

Este estudio se aplicó para identificar y caracterizar las fases cristalinas presentes. El análisis se efectuó en un equipo Philips X Pert MPD, radiación  $CuK\alpha$ ,  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ , de  $10$  a  $70^\circ$  en la escala de  $2\theta$ , con un paso de  $0.5$  y tiempo de  $5$  segundos.

Los rayos X se generan al bombardear la materia con partículas, cuando un átomo se bombardea, un electrón se desprende de las capas más internas del átomo. La vacancia se llena inmediatamente con un electrón de un nivel energético mayor creando una nueva vacancia que se llena con otro electrón de un nivel energético superior. Cada vacancia se llena hasta que el átomo excitado regresa a su estado basal. Cada transmisión electrónica genera una emisión característica del espectro de rayos X. Las líneas espectrales se designan con símbolos como  $Ni\ k\alpha$ ,  $Sn\ L\alpha_1$  ó  $U\ M\alpha_1$ . El primer símbolo representa el

elemento químico, las notaciones K, L, M representan la capa de donde se remueve el electrón y la letra griega representa la subcapa del electrón externo involucrado en la transmisión, finalmente el número que sigue al símbolo griego indica la intensidad de la fuerza de cada línea (Bauer, et al., 1978).

En la figura 19 se ilustra la Ley de Bragg en donde se lleva a cabo la interferencia de un haz difractado. En donde  $n$  es el número entero que representa el orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar y representa los índices de Miller en  $\text{Å}$ , y  $\theta$  es el ángulo formado entre el haz incidente y el plano de difracción y se conoce como el ángulo de Bragg.

Ley de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta; \quad n= 1, 2, \dots$$

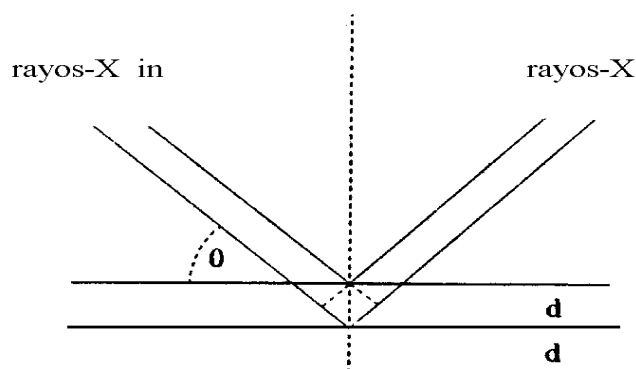


Figura 19. Difracción de Rayos X

### **2.4.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS).**

Esta técnica permite obtener información sobre la morfología del catalizador y a su vez realizar un análisis químico superficial, el cual se puede generar mediante un mapeo de distribución de diferentes elementos químicos o como un perfil de concentraciones lineal.

El análisis morfológico y elemental se llevó a cabo en un microscopio electrónico JEOL JSM5800 IV y un sistema dispersivo de energía (MEB-EDX) (figura 20). Las condiciones de análisis se fijaron en una corriente de 250  $\mu\text{A}$  producida por un filamento de wolframio y un potencial acelerador de 20 kV.

Adicionalmente varias micrografías fueron tomadas con el microscopio electrónico de barrido con emisión de campo, modelo JSM7401F.

En MEB un haz de electrones se concentra en una haz fino realizando barridos sobre un área rectangular pequeña. Como el haz interactúa con la muestra, se crean varias señales (electrones secundarios, corriente interna, emisión de fotones, etc.) las cuales se pueden detectar adecuadamente.

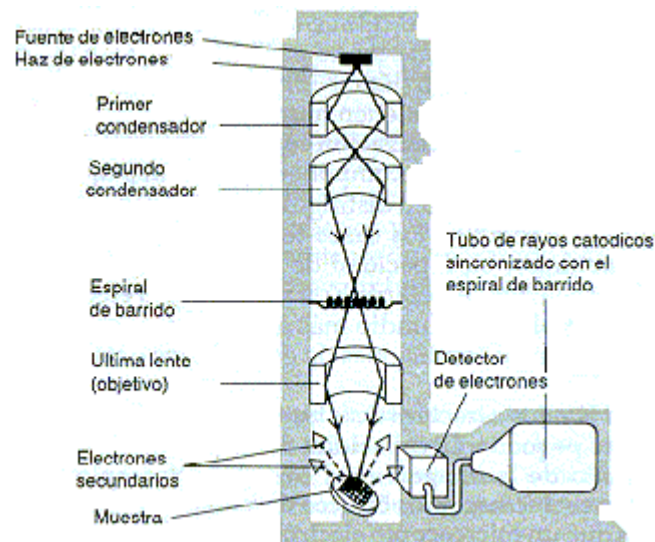


Figura 20. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido.

#### 2.4.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La caracterización de la fase activa es parte fundamental en el estudio de los catalizadores de HDS. Como se ha descrito anteriormente, la fase activa influye en la actividad y selectividad. Para analizar y observar la dispersión, longitud y apilamiento de la fase activa ( $\text{MoS}_2$ ) se utilizó un microscopio electrónico marca JEOL modelo JEM 2200FS, que opera a 200 kV equipado con un filamento de emisión de tungsteno con un poder de resolución de 1 Å. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite conseguir resoluciones superiores a las obtenidas con barrido (SEM).

En esta técnica la muestra es irradiada por un haz de electrones y los electrones transmitidos que penetran la muestra son los que hacen posible obtener la imagen. La muestra se dispersó en etanol con agitación en baño de ultrasonido y se depositó unas gotas de la misma sobre una rejilla de cobre.

Un microscopio electrónico analítico es un instrumento que consta de una columna de electrones que puede dividirse en el cañón de electrones o fuente de electrones de alta energía y los lentes electromagnéticos que se usan para controlar el haz y generar la

imagen. Las señales generadas, colectadas y analizadas en el microscopio electrónico analítico son producidas por las interacciones entre los electrones de alta energía del haz incidente y la muestra (figura 21). Las imágenes se forman por el barrido del haz monoenergético de electrones alrededor de la muestra y posteriormente colectando los electrones transmitidos o dispersados.

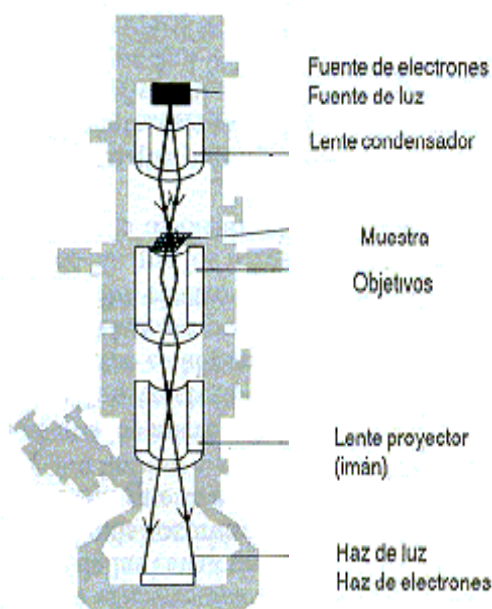


Figura 21. Esquema general de un microscopio electrónico de Transmisión.

## 2.5 Evaluación de catalizadores en reacción de HDS de DBT

En este trabajo se utilizó un reactor por lotes modelo Parr 4520 de 1 L (figura 22), el cual cuenta con un controlador proporcional, integral y derivado (PID).

### 2.5.1 Condiciones de reacción

La reacción se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones de operación: se colocó 150 ml de una solución, al 5% en peso de DBT (pureza 99%) en decalina (mezcla de decahidronaftaleno cis y trans, pureza 98%) y 0.5 g de catalizador en el reactor, la temperatura y presión de operación son: 350°C y 490 psi con H<sub>2</sub> respectivamente, agitación de 600 rpm, durante el tiempo de 5 h, tomando muestra cada media hora para analizarla por cromatografía de gases.



Después de reacción, para la recuperación del catalizador este se lava con isopropanol y se almacena en atmósfera inerte para posteriormente proceder a su caracterización.

La reacción que se lleva a cabo se presentó en el capítulo I en donde se menciona que el DBT se convierte en diferentes compuestos siguiendo selectivamente las rutas DDS y HID formando dos productos principales: BF y CHB. Los porcentajes de conversión de DBT en función del tiempo para varios sulfuros de metales de transición son muy cercanos a la linealidad asumiendo cinética de pseudo orden cero para la HDS del DBT. La constante de velocidad de reacción se expresa en moles de DBT convertidos por gramo de catalizador por segundo (mol/g.s).

La selectividad se calcula considerando la relación HID/DDS, puesto que las trayectorias de reacción son paralelas, donde HID es el % de los productos de la hidrogenación que en este caso son el THDBT y el CHB, mientras que BF es el producto de la DDS, por lo tanto:

$$\text{Selectividad} = \text{HID/DDS} = (\text{THDBT} + \text{CHB})/\text{BF}$$

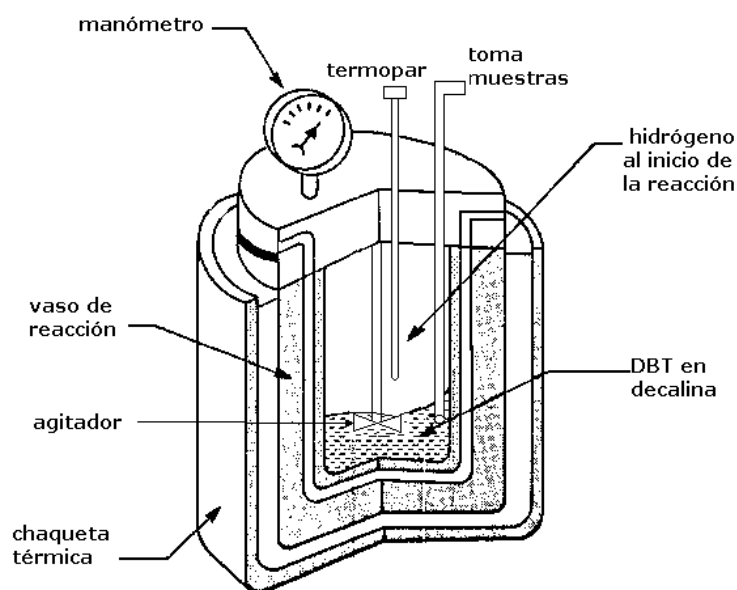


Figura 22. Esquema del equipo usado en la reacción de HDS del DBT.

### 2.5.2 Análisis de productos de reacción mediante cromatografía de gases (CG)

Para determinar la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción de HDS las muestras obtenidas a diferentes tiempos se analizaron mediante cromatografía de gases con un equipo Perkin-Elmer, con columna empacada OV-17 al 3% sobre Chromosorb 80/100

en acero inoxidable, con una longitud de 9 ft y 1/8" de diámetro; equipado con un detector de ionización de flama (FID).

En cromatografía de gases la muestra se introduce a la columna por medio de un inyector, en donde se evaporan y son transportados por un gas inerte (He) (figura 23).

Las condiciones de operación que utiliza el cromatógrafo para separar los compuestos son: inyector a 330 °C y detector a 300°C, iniciando el horno con una temperatura de 130 °C y manteniendo esta temperatura por 3 minutos, posteriormente una rampa de 20 °C/min hasta alcanzar los 280 °C, el tiempo de análisis es de 10.5 min.

Para calcular la velocidad de reacción del DBT se utilizó el área de los picos de los diferentes productos de reacción, estos picos tienen un tiempo de retención dependiendo de la columna utilizada.

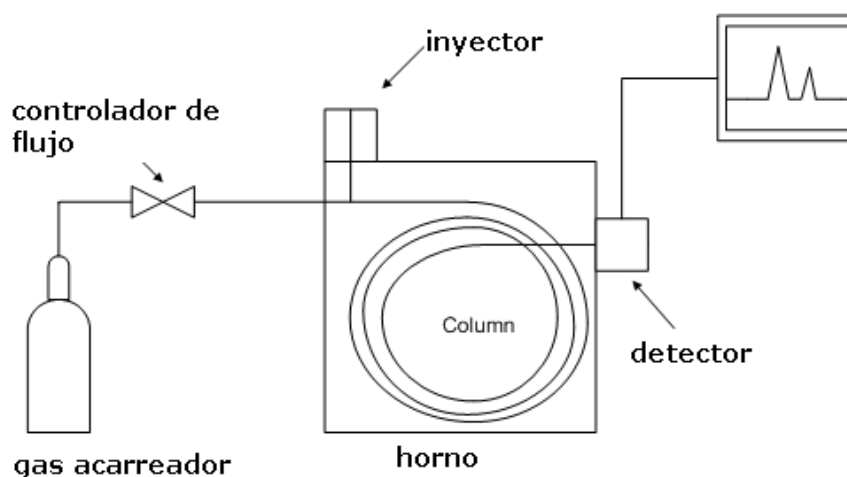


Figura 23. Diagrama general de las partes de un cromatógrafo de gases.

### **III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En este capítulo se muestran los resultados de la caracterización realizada tanto a los soportes (SBA-15 y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como a los catalizadores sintetizados en este trabajo. Así mismo se presenta una discusión sobre estos resultados.

#### **3.1. Propiedades texturales (fisisorción de N<sub>2</sub>)**

##### **3.1.1 Soporte SBA-15 y catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)**

###### **3.1.1.1 SBA-15**

Las propiedades texturales del SBA-15 se presentan en la tabla 4. El material SBA-15 presenta una isoterma del tipo IV que es característica de materiales mesoporosos según la clasificación de la IUPAC (figura 24), presentando un ciclo de histéresis en el intervalo de presiones relativas ( $P/P_0$ ) entre 0.62 y 0.8. El ciclo de histéresis nos permite concluir sobre la forma de los poros del material, en este caso, pertenecen al tipo A que es propia de poros cilíndricos. Además se observa en la isoterma que el volumen del adsorbato a presiones relativamente bajas  $P/P_0 < 0.1$  corresponde a la región de microporos. Una de las propiedades interesantes del SBA-15 es la coexistencia de meso y microporos, constituida no únicamente de canales grandes, uniformes y ordenados, sino también por poros pequeños, los cuales tienen como función establecer la conectividad entre los mesocanales ordenados (Rayo et al., 2000).

###### **3.1.1.2 SERIE 1 (activados con H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (10% vol. H<sub>2</sub>))**

Las propiedades texturales (el área superficial específica (ASE), diámetro promedio de poro ( $D_p$ ) y volumen de poro ( $V_p$ )) correspondientes a los catalizadores S1A, S1B y S1C, se presentan en la tabla 3. El soporte muestra disminución del área superficial después de añadir los metales Cobalto y Molibdeno siendo este decremento del 55%. En la figura 25 se presenta el comportamiento de las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno para estos catalizadores. Las isotermas de estos catalizadores son similares y pertenecen a isotermas del tipo IV típica de materiales mesoporosos. La histéresis es del tipo E, que es característica de poros tipo cuello de botella, de lo que se propone que parte de la carga metálica se incorpore a la entrada del poro, formando este cuello de botella, todas las histéresis se presentan en el mismo rango de presión relativa de

0.43 a 0.73 en todos los catalizadores, esta posición no cambió con el incremento de temperatura de activación.

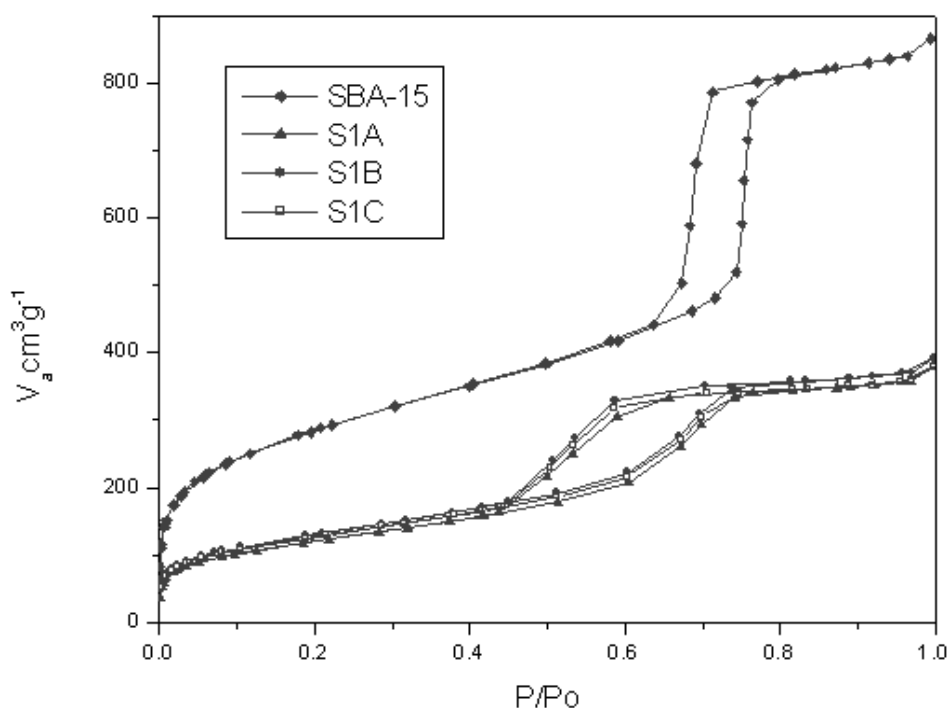


Figura 24. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno del SBA-15 y de los catalizadores soportados en SBA-15, SERIE 1.

De acuerdo a las propiedades texturales presentadas en la tabla 4 para los catalizadores S1A, S1B y S1C, no se observó relación directa entre temperatura de activación y área de superficie específica. El catalizador que presentó mayor área superficial antes de reacción es el activado a 500 °C con área de 472 m<sup>2</sup>/g (S1B) mientras que el catalizador S1A mostró el área superficial mas baja (432 m<sup>2</sup>/g). Después de reacción todos los catalizadores presentaron una pérdida en área de superficie de 19% aproximadamente.

El comportamiento observado, muestra que el tamaño de poro en los catalizadores activados a las tres temperaturas diferentes no se vió influenciado de manera significativa, conservándose también después de la reacción catalítica.

Debido a que el método de BJH es aplicable para poros de tamaño entre 2 y 50 nm (Leofanti, et al., 1998 y Flanigen E.M., et al., 1971), es decir mesoporos, en el caso del SBA-15 los microporos no se observarán en la distribución de poros.

### 3.1.1.3 SERIE 2 (activados con H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15% vol. H<sub>2</sub>S))

En la figura 25 se presentan las isotermas obtenidas para los catalizadores S2A, S2B y S2C. Las isotermas que presentan estos catalizadores corresponden al tipo IV típica de materiales mesoporosos y la histéresis es del tipo E, que es característica de poros tipo cuello de botella. En la tabla 4, se muestran las propiedades texturales (ASE, Dp y Vp), para los catalizadores de esta SERIE, antes (A) y después (D) de la reacción. El catalizador que presenta mayor área superficial es S2B (466 m<sup>2</sup>/g), los catalizadores S2A y S2C muestran áreas muy similares (408 y 405 m<sup>2</sup>/g). El tamaño de poro en los tres catalizadores no se vio influenciado por la diferencia en la temperatura de activación, conservándose también después de reacción.

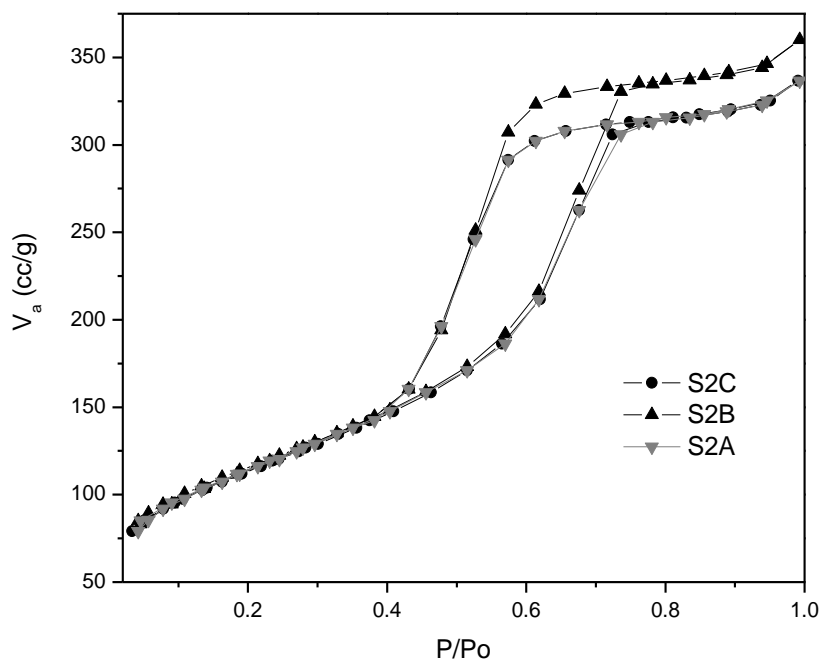


Figura 25. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores soportados en SBA-15, SERIE 2.

Tabla 3. Propiedades texturales del soporte puro SBA-15 y de los catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2).

Catalizador	ASE (m <sup>2</sup> /g)		Dp (nm)		Vp (cm <sup>3</sup> /g)	
	A	D	A	D	A	D
SBA-15	992		7.1		1.2	
S1A	432	348	4.2	4	0.6	0.58
S1B	472	384	4.2	4.2	0.6	0.58
S1C	457	374	4.2	4	0.6	0.58
S2A	408	322	4	4	0.22	0.17
S2B	466	378	3.8	3.8	0.25	0.17
S2C	405	322	4	4	0.21	0.17

### 3.1.2 Soporte $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y catalizadores soportados en $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.1.2.1 Soporte $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La isoterma de la alúmina (figura 26), pertenece al tipo IV y presenta un ciclo de histéresis del tipo E en el intervalo de presiones relativas entre 0.4 y 1. La histéresis del tipo E característico de los poros que tienen forma de cuello de botella, cavidades esferoidales o huecos entre partículas. La histéresis de este tipo es característica para la  $\gamma$ -alúmina, y se debe a los espacios vacíos entre las partículas no porosas (Cheng M., et al., 1999). Las propiedades texturales de la alúmina se presentan en la tabla 5.

#### 3.1.2.2 SERIE 1 (activados con H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (10% vol. H<sub>2</sub>))

Los catalizadores pertenecientes a esta SERIE (A1A, A1B y A1C) muestran isotermas del tipo IV (figura 26), según la clasificación de la IUPAC (Khoudakov A.Y., et al., 2001).

La histeres se presenta en un rango de presión relativa de 0.4 a 1 para todos los catalizadores, esta posición no cambió con el incremento de temperatura de activación.

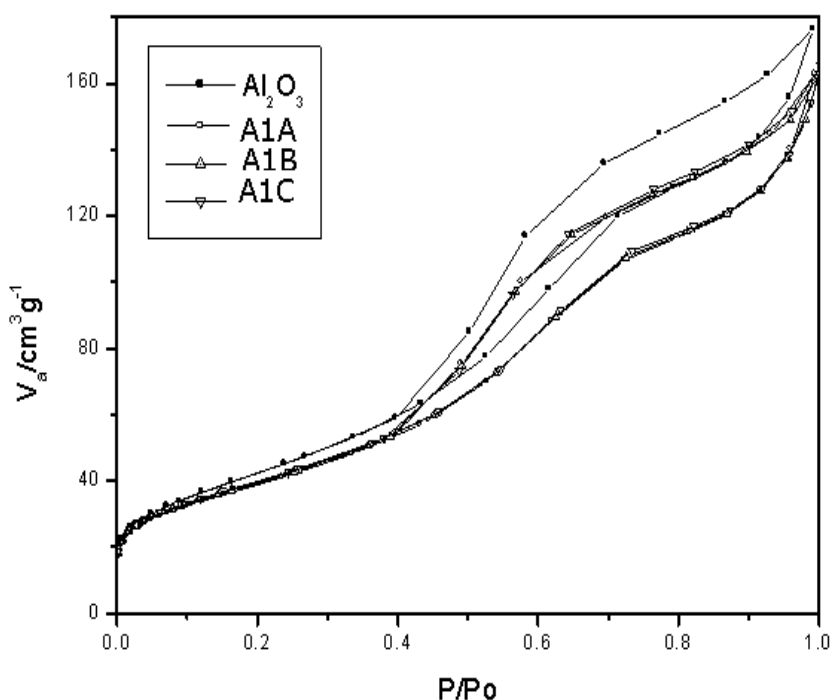


Figura 26. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de los catalizadores soportados en alúmina, SERIE 1.

Los parámetros texturales para estos catalizadores se resumen en la tabla 4. El material de alúmina muestra pérdida de área superficial después de incorporar los metales Cobalto y Molibdeno (23% aproximadamente). El catalizador A1C presentó mayor área superficial antes de reacción (146  $\text{m}^2/\text{g}$ ) y la menor área superficial se observó en el catalizador A1A (141  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Después de reacción todos los catalizadores muestran pérdida en ASE de aproximadamente un 24%.

El volumen de poro del soporte puro y del soporte con la carga metálica se mantiene en 0.3  $\text{cm}^3/\text{g}$ , no obstante después de reacción se presenta una ligera disminución de 0.3 a 0.28  $\text{cm}^3/\text{g}$ , lo que indica una buena estabilidad de la estructura porosa, la temperatura de activación y la reacción de HDS no afectan esta propiedad.

Tabla 4. Propiedades texturales: área superficial específica (ASE), diámetro promedio de poro (Dp) y volumen de poro (Vp) para el  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2), antes (A) y después (D) de reacción.

Catalizador	ASE (m <sup>2</sup> /g)		Dp (nm)		Vp (cm <sup>3</sup> /g)	
	A	D	A	D	A	D
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	157		4.2		0.3	
A1A	141	111	3.7	3.7	0.3	0.28
A1B	145	110	4.2	4.2	0.3	0.28
A1C	146	124	3.7	3.7	0.3	0.28
A2A	154	114	3.8	3.8	0.08	0.06
A2B	111	110	3.8	3.8	0.06	0.06
A2C	150	128	3.8	3.8	0.08	0.07

### 3.1.2.2 SERIE 2 (activados con H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15% vol. H<sub>2</sub>S))

En la tabla 5, se reportan los resultados de las propiedades texturales de los catalizadores A2A, A2B y A2C. En esta tabla se observa que el catalizador A2B presenta una menor área y menor volumen de poros que los otros dos catalizadores (A2A y A2C), probablemente debido al proceso de sinterización, lo que concuerda con la morfología compacta que se observa para estos catalizadores mediante microscopía electrónica de barrido.

En la figura 27 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, para esta SERIE. Las isotermas para estos catalizadores pertenecen a isotermas del tipo IV. La histéresis se presenta en el rango de presión relativa de 0.4 a 1 para todos los catalizadores, esta posición no cambió con el incremento de temperatura de activación.

No se encontró una relación directa entre área de superficie específica y temperatura de activación.



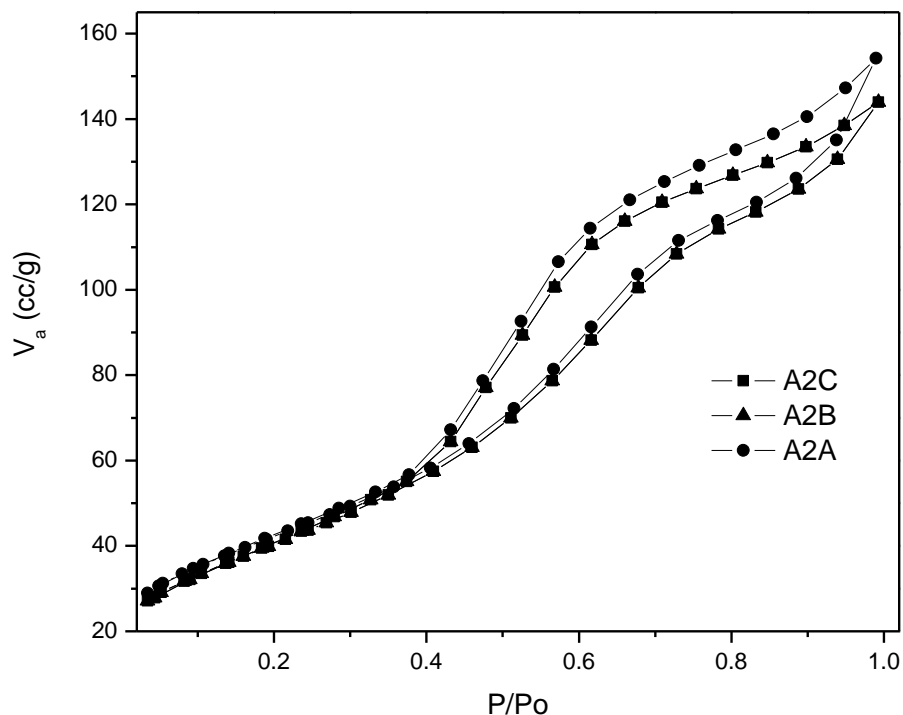


Figura 27. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  SERIE 2

### 3.2 Estructura Cristalina (DRX)

#### 3.2.1. Soporte SBA-15 y catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)

##### 3.2.1.1 Soporte SBA-15

El patron de difracción para el material SBA-15 utilizado como soporte en la síntesis de los catalizadores (SERIE 1 y SERIE 2) de este trabajo, se reportó previamente por el colaborador Huang Z-D (Huang Z-D., et al., 2008). En la figura 28 se presenta el difractograma de ángulo bajo en donde se observan tres señales bien definidas (índices de Miller)  $d_{100}$ ,  $d_{110}$  y  $d_{200}$  asociadas a los picos de difracción propias de una estructura hexagonal con simetría  $p6mm$ . La señal asociada a los planos (100), (110) y (200) aparece en el siguiente intervalo  $2\theta = 0.84\text{-}0.93$ ,  $4.48\text{-}1.55$  y  $1.72\text{-}1.77$ , respectivamente.

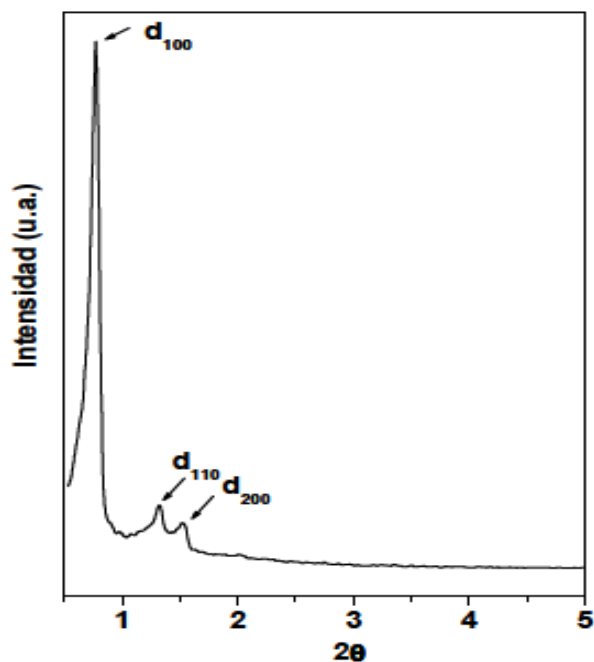


Figura 28. Difracción de rayos X de ángulo bajo ( $0.5-5^\circ$ ) en la escala de  $2\theta$  grados del material SBA-15 con simetría  $p6mm$  (Huang Z-D., et al., 2008)

### 3.2.1.2 SERIE 1 (activados con $H_2/N_2$ (10% vol. $H_2$ ))

Los patrones de difracción para estos catalizadores se presentan en la figura 29. En estos patrones se observan los planos típicos (002), (100), (103) y (110) con señales en  $14.4$ ,  $33$ ,  $40$  y  $58^\circ 2\theta$ , respectivamente de estructuras cristalinas correspondientes a  $2H-MoS_2$  (JCPDS-ICDD 37-1492, 8-237). La intensidad de la señal del plano (002) es representativa de la dirección de apilamiento en el eje "c" de la estructura en este tipo de materiales (Klug H.P. y Alexander L.E., 1962). Para estos tres catalizadores (S1A, S1B y S1C) se observa una diferencia en la intensidad de este pico, siendo el catalizador S1C el que presenta mayor intensidad. Para estos catalizadores también se observa en  $23^\circ 2\theta$  una banda ancha característica del dióxido de silicio amorfo.

Independientemente de la temperatura de activación en estos catalizadores no se observan reflexiones correspondientes a fases de Co, indicando que el Co se encuentra altamente disperso sobre el material.

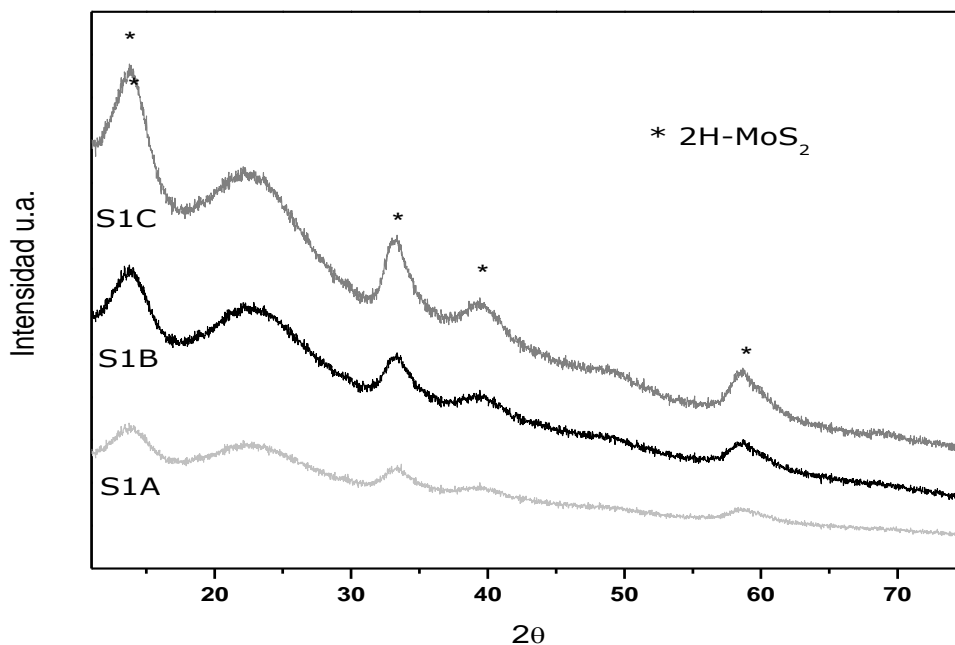


Figura 29. Patrones de difracción para los catalizadores S1A, S1B y S1C.

### 3.2.1.3 SERIE 2 (activados con H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15% vol. H<sub>2</sub>S))

La figura 30 muestra los patrones de difracción para los catalizadores S2A, S2B y S2C. En estos patrones se observan los planos típicos (002), (100), (103) y (110) con señales en 14.4, 33, 40 y 58° 2θ respectivamente, correspondientes a estructuras de 2H-MoS<sub>2</sub> (JCPDS-ICDD 37-1492, 8-237). Se observa que todos los picos en especial el plano (002) relacionado con el apilamiento dirección en el eje "c" presentan mayor intensidad en el patron correspondiente al catalizador S2C. En todos los catalizadores se observa la señal característica del dióxido de silicio amorfo a 23° 2θ.

Para ningún catalizador se encuentran picos correspondientes a fases de Co, lo que indica que el Co se encuentra altamente disperso sobre el material.

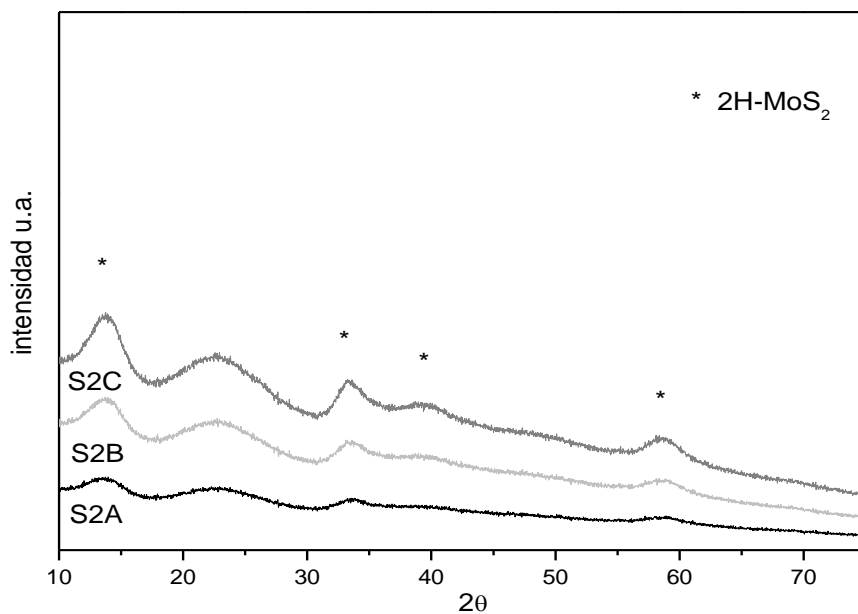


Figura 30. Patrones de difracción para los catalizadores S2A, S2B y S2C.

En los difractogramas obtenidos para los catalizadores de las dos series, después de reacción se nota la presencia de los picos característicos de la fase de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (JCPDS 75-2023) esto debido a un reacomodo de fases durante la reacción. En la figura 31 se muestran a manera de representación los patrones de difracción correspondientes al catalizador activado a la mas baja temperatura de cada serie.

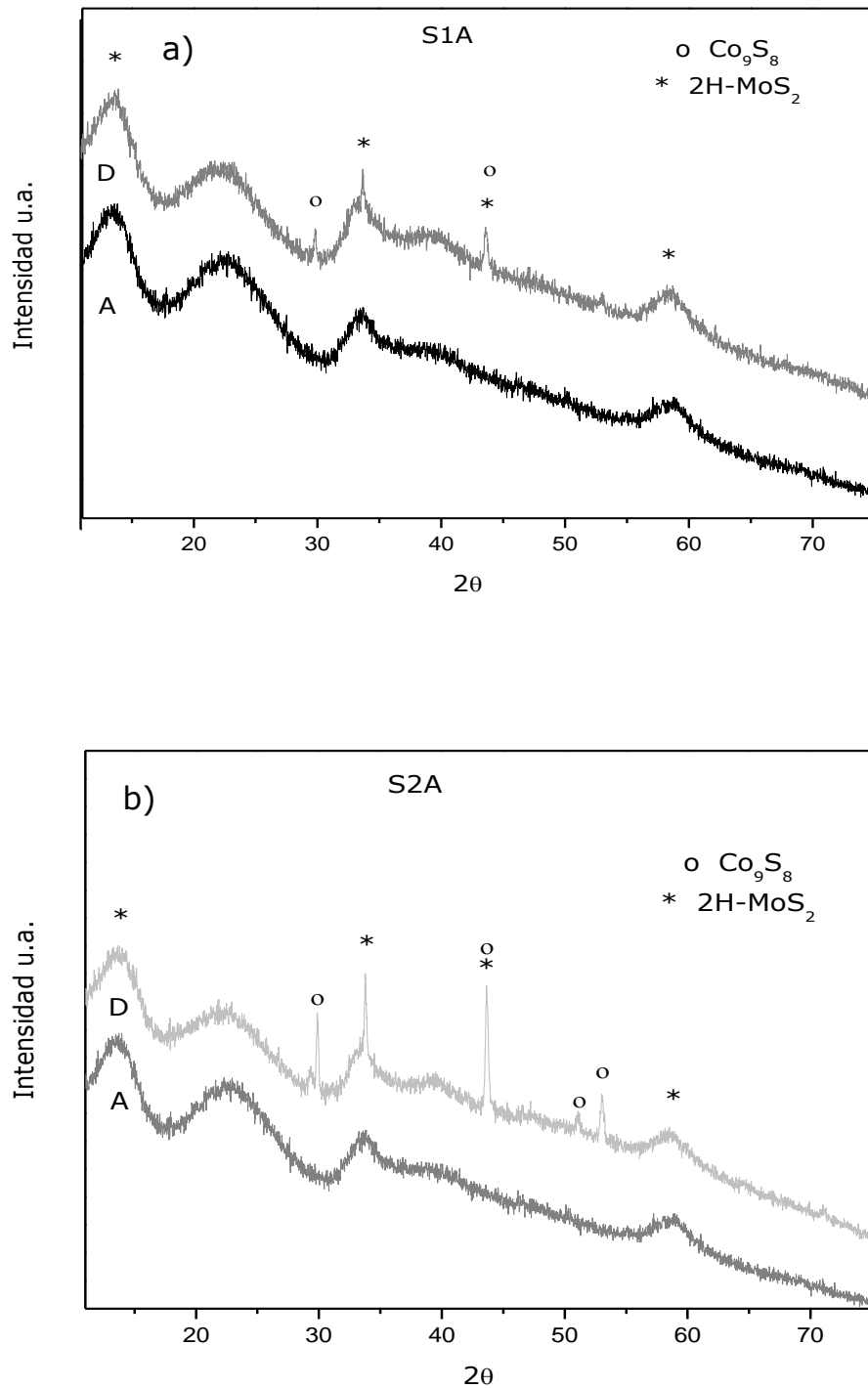


Figura 31. Patrones de difracción para los catalizadores a) S1A y b) S2A antes (A) y después de reacción (D).

En los catalizadores de ambas series después de reacción se observa la presencia de la fase de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . En base a la forma de pico correspondiente a la fase de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  se puede observar que esta fase

presenta mayor cristalinidad que la fase formada en los catalizadores después de reacción pero activados con H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (S1A).

### 3.2.2 Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2)

#### 3.2.2.1 SERIE 1 (activados con H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (10% vol. H<sub>2</sub>))

En la figura 32, se muestran los patrones de difracción obtenidos para los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la SERIE 1. Estos patrones de difracción, muestran los planos (311), (400) y (440) cuyos picos característicos de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 10-425), se encuentran a 37, 46 y 67° 2 $\theta$ , respectivamente.

A diferencia de los catalizadores soportados en SBA-15, para estos catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> las señales correspondientes a la fase de 2H-MoS<sub>2</sub>, no se observan bien definidas y el pico principal (2 $\theta$ =14.4°) de esta fase no se logró detectar para ninguno de estos catalizadores.

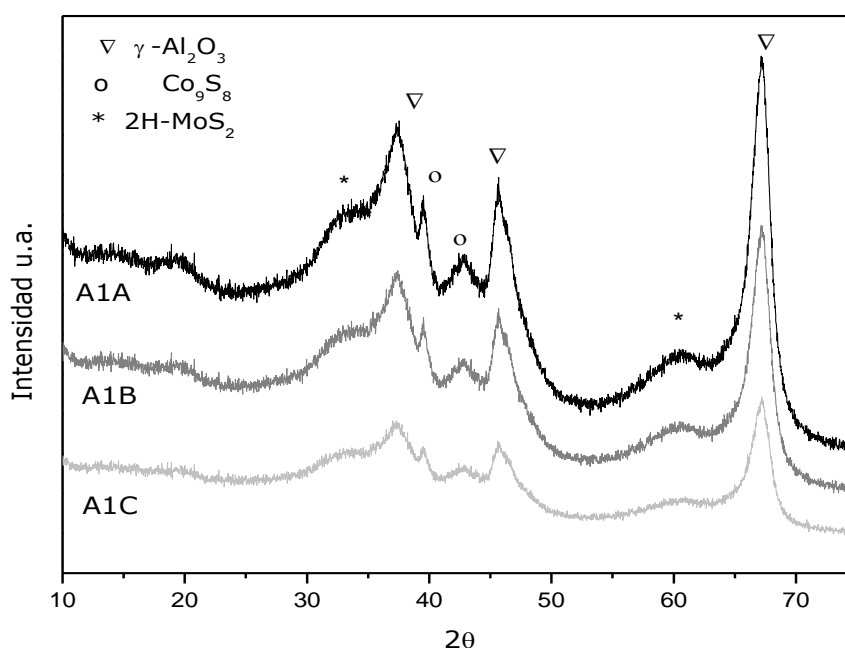


Figura 32. Patrones de difracción para los catalizadores A1A, A1B y A1C.

Para todos los catalizadores se aprecian picos que se identifican como la fase de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (JCPDS 75-2023) antes y después de reacción. En la figura 33, se presentan los difractogramas representativos de las

dos series, los catalizadores activados a la menor temperatura (450° C) antes y después de reacción (A1A y A2A).

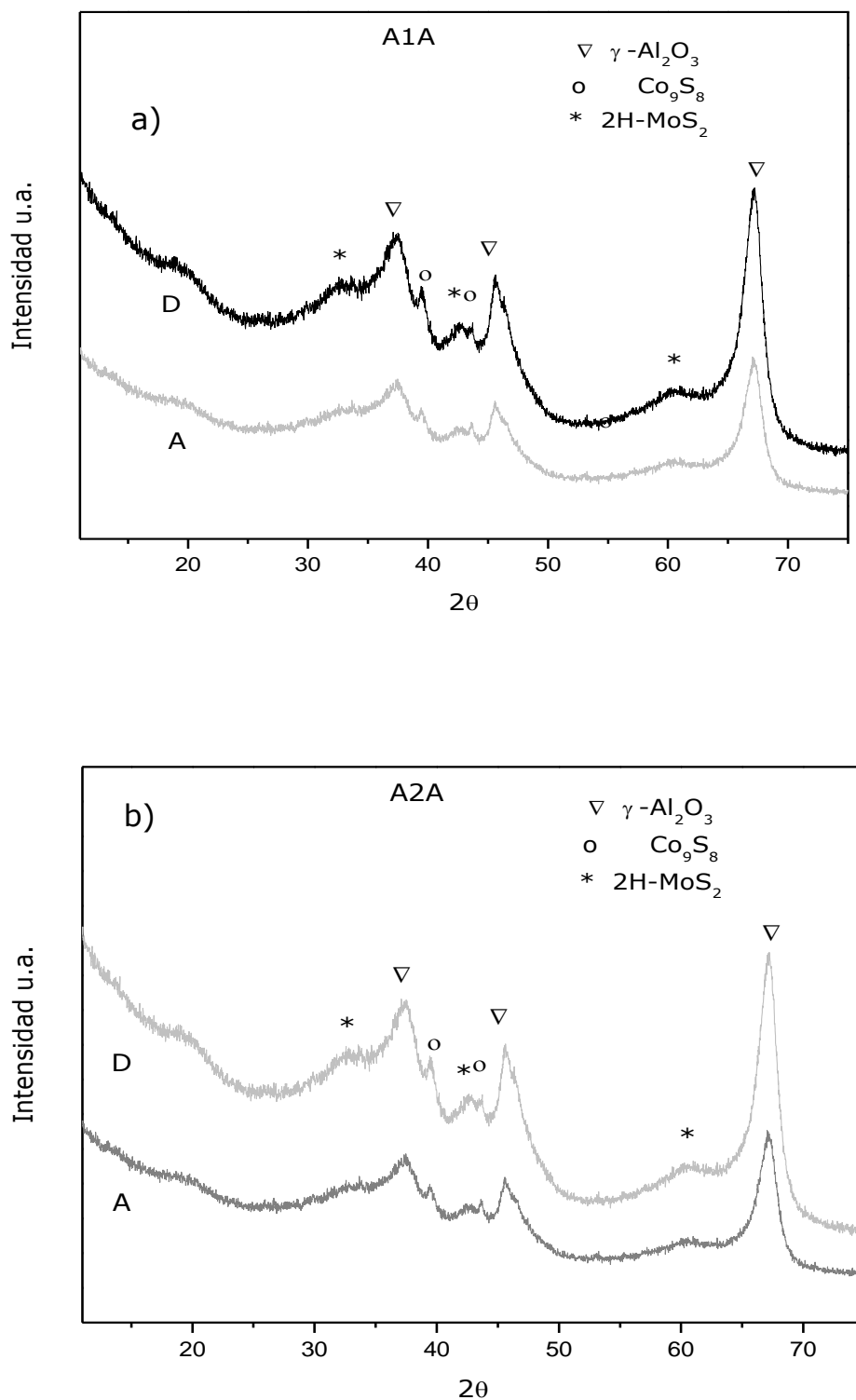


Figura 33. Patrones de difracción para los catalizadores a) A1A y b) A2A antes (A) y después de reacción (D).

### 3.2.2.3 SERIE 2 (activados con H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15% vol. H<sub>2</sub>S))

En la figura 34 se muestran los patrones de difracción obtenidos para los catalizadores A2A, A2B y A2C. Los patrones de difracción, muestran los planos (004), (200) y (213) correspondientes a los picos característicos 37, 46 y 67° 2θ, respectivamente de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 10-425). Aunque con poca intensidad se aprecian las señales correspondientes a la fase de 2H-MoS<sub>2</sub>, pero el pico principal (2θ=14.4°) de esta fase no se logró detectar para ninguno de estos catalizadores.

En todos los catalizadores de estas series se observa la presencia de picos correspondientes a la fase Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (JCPDS 75-2023), incluso antes de reacción. En la figura 33, se presentan solamente los patrones correspondientes a un catalizador de la SERIE 1 (A1A) y otro representando a la SERIE 2 (A2A).

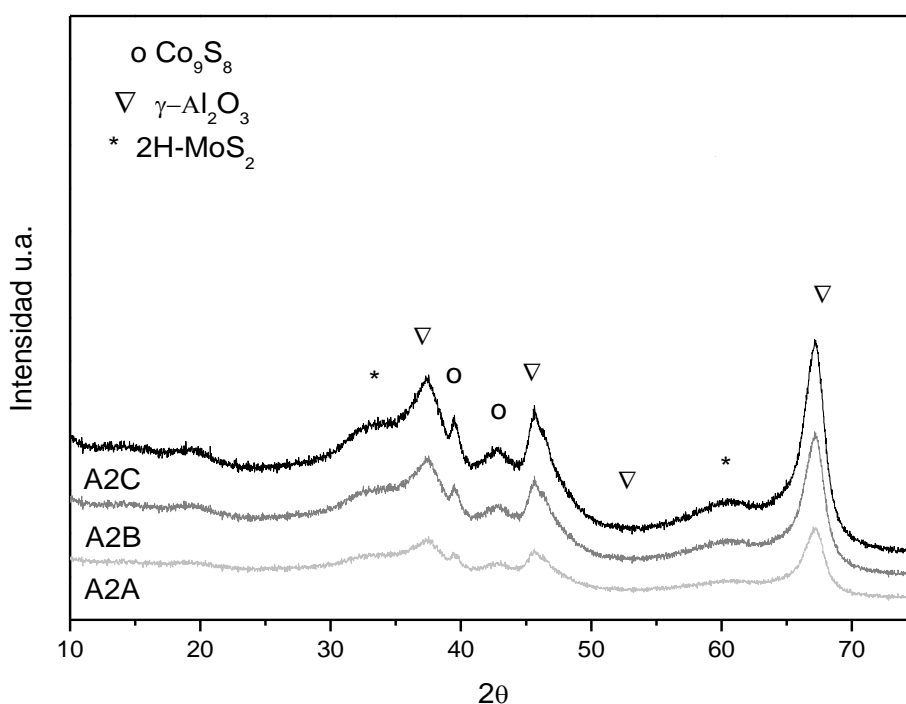


Figura 34. Patrones de difracción para los catalizadores A2A, A2B y A2C.

### 3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Análisis Elemental por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).

Con la finalidad de obtener una idea general de las propiedades morfológicas de los catalizadores se obtuvieron las siguientes micrografías. En las figuras 35a y 35b, se muestran las micrografías representativas para los catalizadores soportados en SBA-15 y γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de las dos series, respectivamente.



### 3.3.1. Catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)

En la figura 35a se muestra la morfología que presentaron todos los catalizadores soportados en SBA-15, para las dos series su morfología esta formada de pequeñas espigas o partículas alargadas con aspecto de esponja, el rango de tamaño de estas partículas es de 5 a 20  $\mu\text{m}$ .

Esta morfología se conservó en los materiales a las diferentes temperaturas y bajo los dos métodos de activación, así como antes y después de la reacción de HDS del DBT.

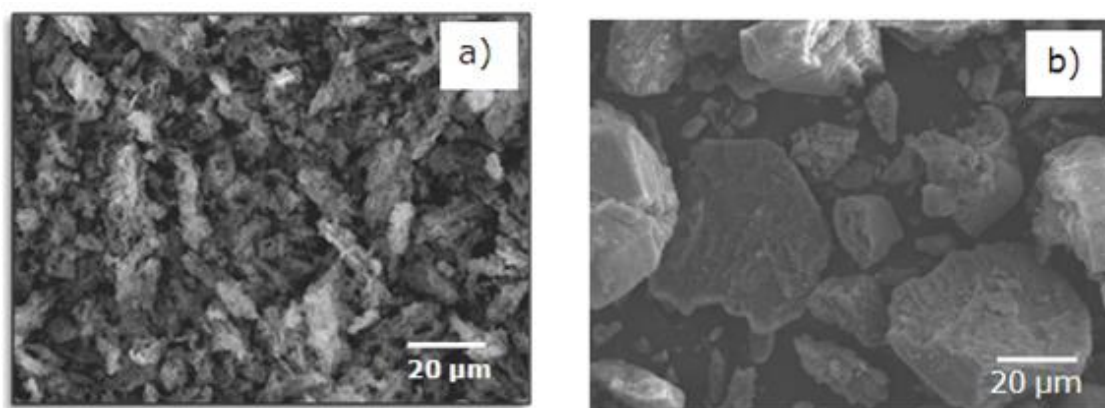


Figura 35. Micrografías obtenidas mediante MEB para los catalizadores: a) Catalizadores soportados en SBA-15 (S1A) y b) Catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (A1A).

### 3.3.2. Catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SERIE 1 y SERIE 2)

Para los catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se obtuvieron micrografías, donde se aprecian partículas compactas con forma irregular con tamaños desde 1 hasta 50  $\mu\text{m}$  (figura 35b) para todos los catalizadores independientemente de la temperatura de activación.

En general, la morfología de estos catalizadores corresponde a una estructura muy compacta, lo que podría explicar los valores bajos de área superficial que presentan estos materiales. La morfología se conservó para cada catalizador antes y después de la reacción de HDS del DBT.

### 3.3.3 Análisis Elemental mediante Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

Para tener conocimiento sobre la composición elemental de la superficie de los catalizadores, se realizaron análisis de espectroscopía por dispersión de energía EDS (por sus siglas en inglés). La relación atómica teórica de los catalizadores es de  $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})=0.2$  para ambos soportes.

Los resultados de las relaciones atómicas determinadas por este análisis para los catalizadores soportados en SBA-15 y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  están reportados en las tabla 5 y 6, respectivamente, y representan el promedio del análisis de tres regiones de la misma muestra.

Es importante señalar que los valores obtenidos por EDS son semicuantitativos y durante el análisis pudieran ser detectadas algunas fases aglomeradas que cambian ligeramente la cuantificación de los resultados esperados y la cantidad mínima para ser detectada en EDS de algún elemento es del 1% en peso.

### 3.3.3.1 Catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)

Mediante este análisis se pueden observar los componentes característicos del catalizador y además los metales provenientes de la carga que se retuvieron en la superficie del catalizador como son Co, Mo y S.

Los resultados para estos catalizadores se presentan en la tabla 5, los cuales muestran que la relación atómica de Co y Mo en los catalizadores soportados en SBA-15 antes y después de reacción son muy cercanas a la relación teórica propuesta (0.2). En el caso de la relación de S/Mo, existe un excedente en S incluso antes de reacción de HDS, principalmente en los catalizadores de la SERIE 2, lo que sugiere que el S se encuentra formando parte de otro tipo de sulfuro.

Tabla 5. Composición elemental de catalizadores soportados en SBA-15 antes de reacción (A) y después de reacción (D).

catalizador	Co/(Co + Mo)		S/Mo	
	A	D	A	D
S1A	0.18	0.17	2.10	2.30
S1B	0.17	0.17	2.30	2.40
S1C	0.17	0.17	2.20	2.30
S2A	0.19	0.17	2.56	2.45
S2B	0.18	0.17	2.45	2.21
S2C	0.15	0.18	2.50	1.88

### 3.3.3.2 Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2)

Los resultados presentados en tabla 6, muestran que la relación atómica de Co y Mo en los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes y después de reacción son ligeramente menor a la relación teórica propuesta (0.2). Debido a que en la síntesis de estos catalizadores se siguió las mismas condiciones y el mismo método de impregnación que para los catalizadores soportados en SBA-15, la diferencia en retención de estos elementos recae sobre las características propias de cada soporte (Prins R., et al., 1989).

En el caso de la relación atómica de S/Mo, en algunos catalizadores esta relación es menor de 2 (A1A y A2A) y en otros existe un excedente en azufre incluso antes de la reacción de HDS, principalmente en los catalizadores A2B y A2C, lo que sugiere que el S se encuentra formando otro tipo de sulfuros.

Tabla 6. Composición elemental de catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes de reacción (A) y después de reacción (D).

catalizador	Co/(Co + Mo)		S/Mo	
	A	D	A	D
A1A	0.16	0.15	1.78	2.00
A1B	0.21	0.22	2.05	2.10
A1C	0.15	0.15	2.35	2.40
A2A	0.13	0.13	0.46	2.47
A2B	0.15	0.12	3.46	4.56
A2C	0.24	0.23	3.3	3.36

### 3.4. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC).

Para obtener una mejor caracterización morfológica de los materiales sintetizados, se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JSM 7401F. Las muestras fueron dispersadas en alcohol, posteriormente colocadas en rejillas de Cu y por último secadas al ambiente.

#### 3.4.1 Catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)

A estas magnificaciones en las micrografías obtenidas para cada catalizador es posible observar partículas con tamaños en un rango de 600 a 700 nm aproximadamente. En la micrografía 36a se presenta una partícula que conforma el catalizador S1A, la cual es representativa

de los catalizadores de las dos series, ya que todos los catalizadores muestran partículas cuyo tamaño se encuentra en dicho rango.

Independientemente de la temperatura y atmósfera de activación, en todos los catalizadores se pueden apreciar aglomerados de partículas indicadas con flechas en la micrografía de la figura 38.b, que obstruyen los poros de soporte, lo cual podría ser uno de los factores que influyen en la pérdida de área superficial específica.

En la figura 36c, el catalizador S1A muestra la morfología tipo panel, característica del SBA-15, cabe mencionar que en todos los catalizadores se pudo observar esta morfología.

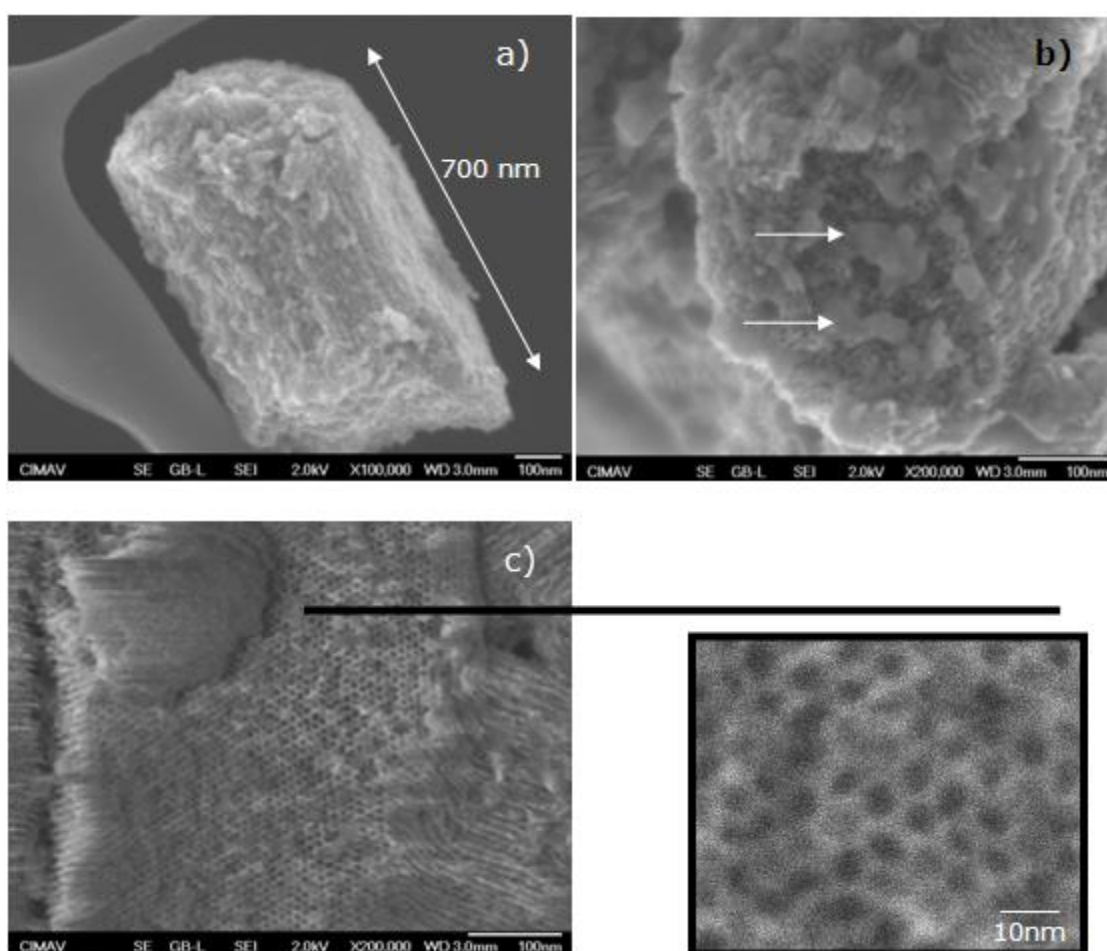


Figura 36. Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo del catalizador S1A. a) Partículas del catalizador con tamaño de  $\sim 700$  nm, b) Aglomerados de partículas obstruyendo los poros del soporte SBA-15 y c) Morfología tipo panel característica del SBA-15.

### **3.4.2 Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2)**

Para los catalizadores soportados en alúmina debido a que a altas magnificaciones la muestra se "carga", se dificultó una observación clara de su morfología, por lo que no se presentan dichas micrografías. Sin embargo el análisis morfológico y superficial para estos catalizadores se complementa en la siguiente sección de este capítulo con ayuda del microscopio electrónico de transmisión (HRTEM) en el modo STEM.

### **3.4.3 Mapeo elemental**

Mediante un mapeo elemental es posible observar la distribución de elementos sobre el soporte una vez activados. La primera micrografía de cada conjunto representa la zona en donde se llevó a cabo el mapeo y en las imágenes subsecuentes los elementos que se analizaron.

#### **3.4.3.1 Catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)**

Para todos los catalizadores soportados en SBA-15 se realizó mapeo en dos zonas diferentes de la muestra, en general se observa una buena dispersión elemental de Co, Mo y S en la superficie de los catalizadores analizada. Dado a que los mapeos son similares para todos los catalizadores, en la figura 37 a y b, se presentan los mapeos para un catalizador de cada serie (S1A y S2A). En base a estos mapeos se puede decir que se cumple el objetivo de que la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre el soporte.

#### **3.4.3.2 Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2)**

Los mapeos para los catalizadores soportados en alúmina obtenidos con el Microscopio Electrónico de Transmisión (HRTEM) en el modo STEM, se presentan en la siguiente sección de este capítulo.

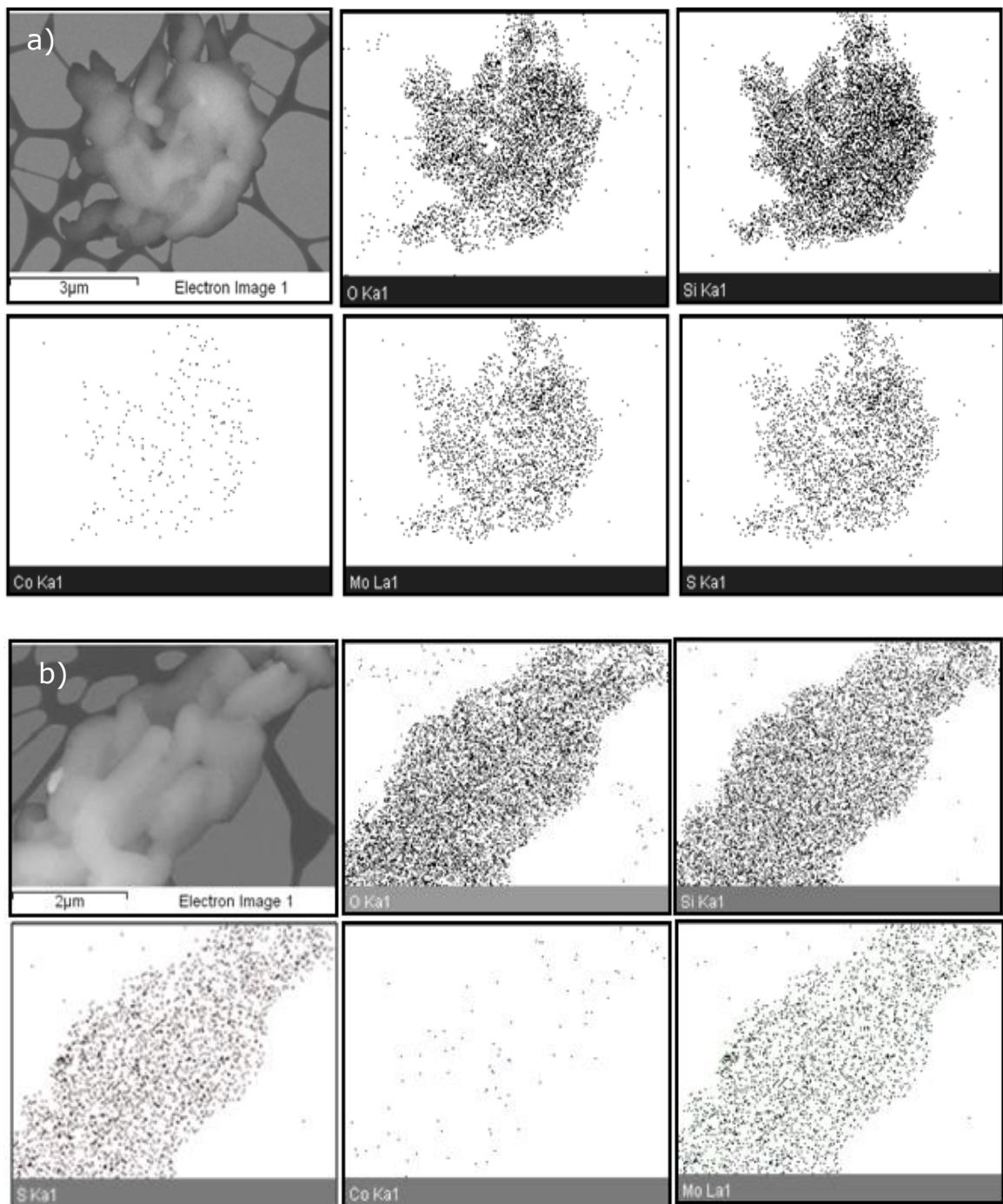


Figura 37. Mapeo elemental del catalizador a) S1A y b) S2A, mediante Microscopía Electronica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC).

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

#### 3.5.1 Catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SERIE 1 y SERIE 2)

Para complementar el estudio sobre la morfología de los catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se usó el Microscopio Electrónico de Transmisión (HRTEM) en el modo STEM. Para todos los catalizadores se obtuvieron micrografías donde se aprecian partículas y aglomerados de partículas irregulares de catalizador con tamaños aproximados en un rango de 600 a 800 nm. Considerando que en todos los catalizadores las partículas son irregulares, en la figura 38 solo se presentan una micrografía para un catalizador de cada SERIE, activado a la misma temperatura.

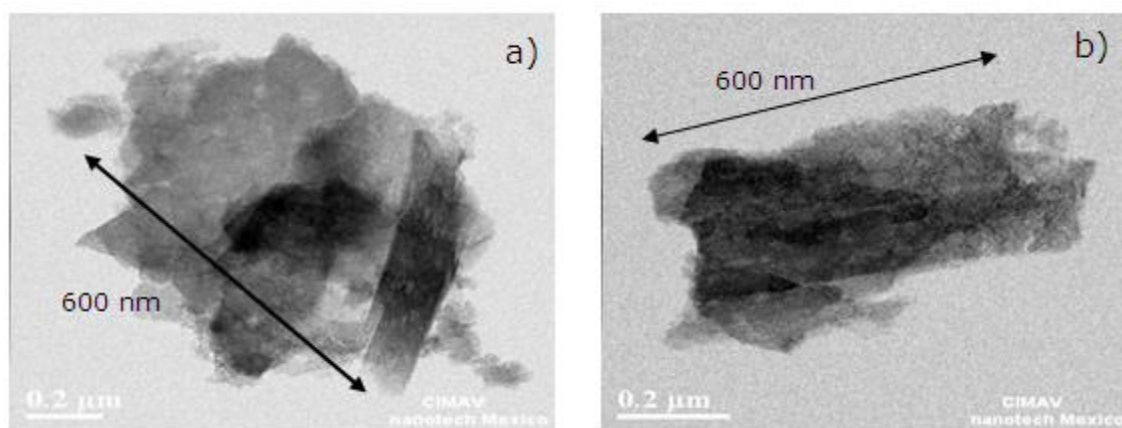


Figura 38. Micrografías obtenidas mediante el uso del Microscopio Electrónico de Transmisión (HRTEM) en el modo STEM para los catalizadores a) A1A y b) A2A.

#### 3.5.2 Mapeo elemental

##### 3.5.2.1 Catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SERIE 1 y SERIE 2)

Mediante esta técnica fue posible obtener el mapeo elemental para las dos series de los catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La figura 39 muestra el mapeo para el catalizador a) A1A y b) A2A. En el mapeo realizado para el azufre se observa que coincide con los puntos originados para el mapeo de Mo, así como con las señales de generadas por el Co. En general en las dos series de estos catalizadores, la superficie analizada en cada caso mostro buena distribución elemental.

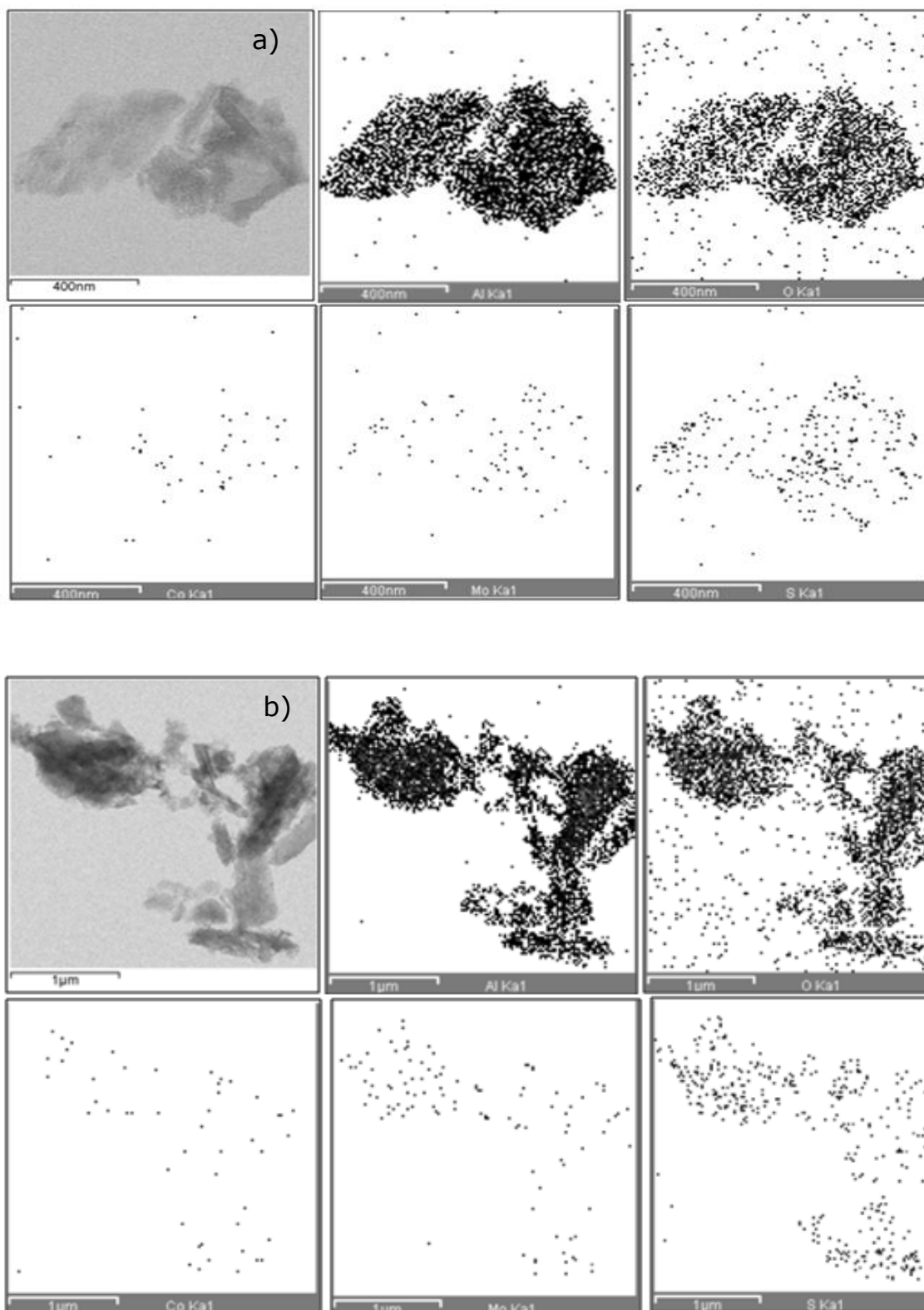


Figura 39. Mapeo elemental del catalizador a) A1A y b) A2A, mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) en modo STEM.



### **3.5.3 Catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)**

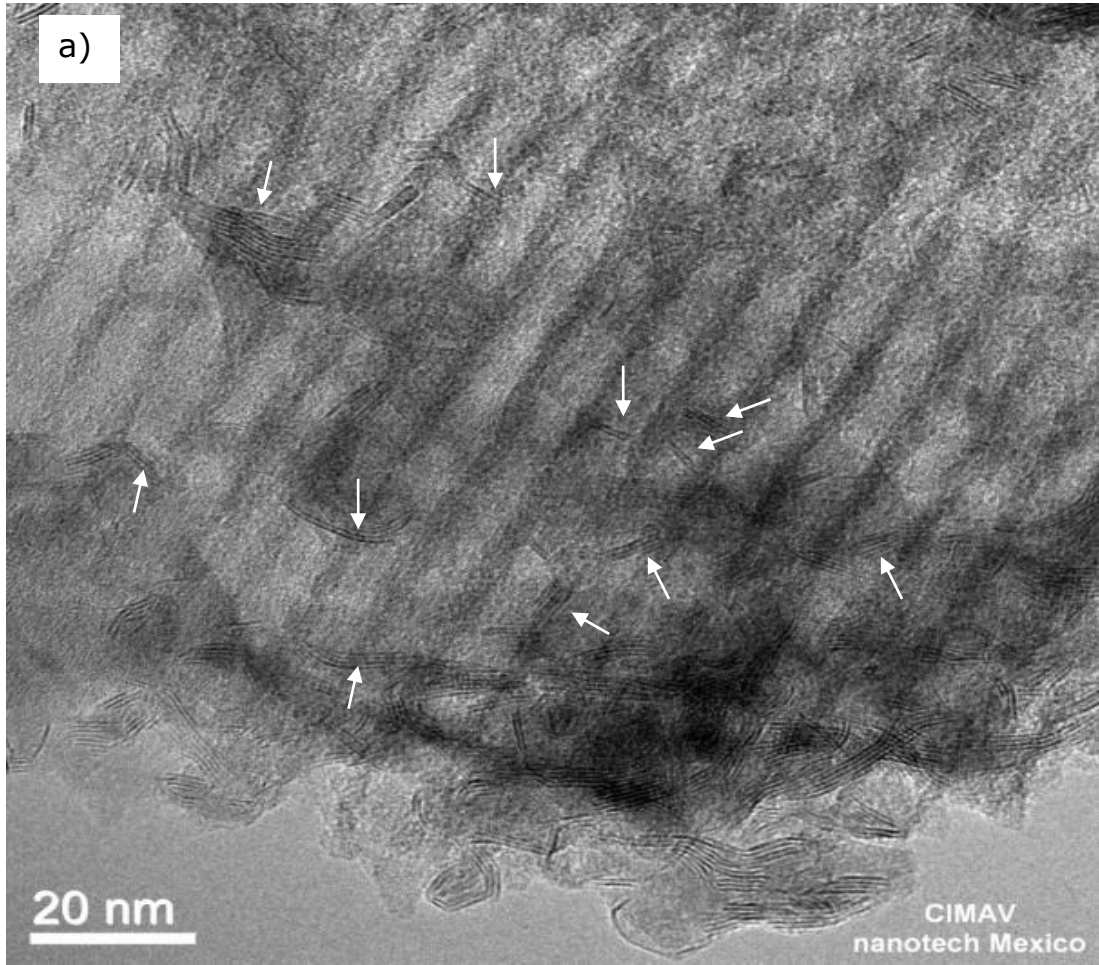
Con la finalidad de obtener mayor información acerca de la dispersión de la fase activa en los catalizadores, se obtuvieron micrografías de HRTEM de cada uno de los catalizadores. Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión de la marca JEOL modelo JEM 7401F.

#### **3.5.3.1 SERIE 1 (activados con $H_2/N_2$ (10% vol. $H_2$ ))**

En las micrografías obtenidas para los catalizadores S1A, S1B y S1C, se observa la presencia de franjas típicas de la fase de  $MoS_2$ , con una distancia interplanar de aproximadamente 0.62 nm. A estas magnificaciones es posible observar los canales rectos, paralelos bien definidos perpendiculares al eje del poro del SBA-15.

A manera de representación se muestra la micrografia obtenida para el catalizador S1A donde las particulas de  $MoS_2$  son señaladas con flechas en la figura 40a.

De las micrografías obtenidas, se logró realizar un estudio estadístico mediante la medición manual de 50 particulas aproximadamente para cada catalizador, de lo cual se obtuvo mayor información sobre la particula de  $MoS_2$  como el apilamiento promedio y la longitud promedio de capas. Para esta SERIE de catalizadores el numero promedio de capas se encuentra en el intervalo de 2 a 8 y la longitud promedio desde 5 hasta 20 nm (figura 45a).



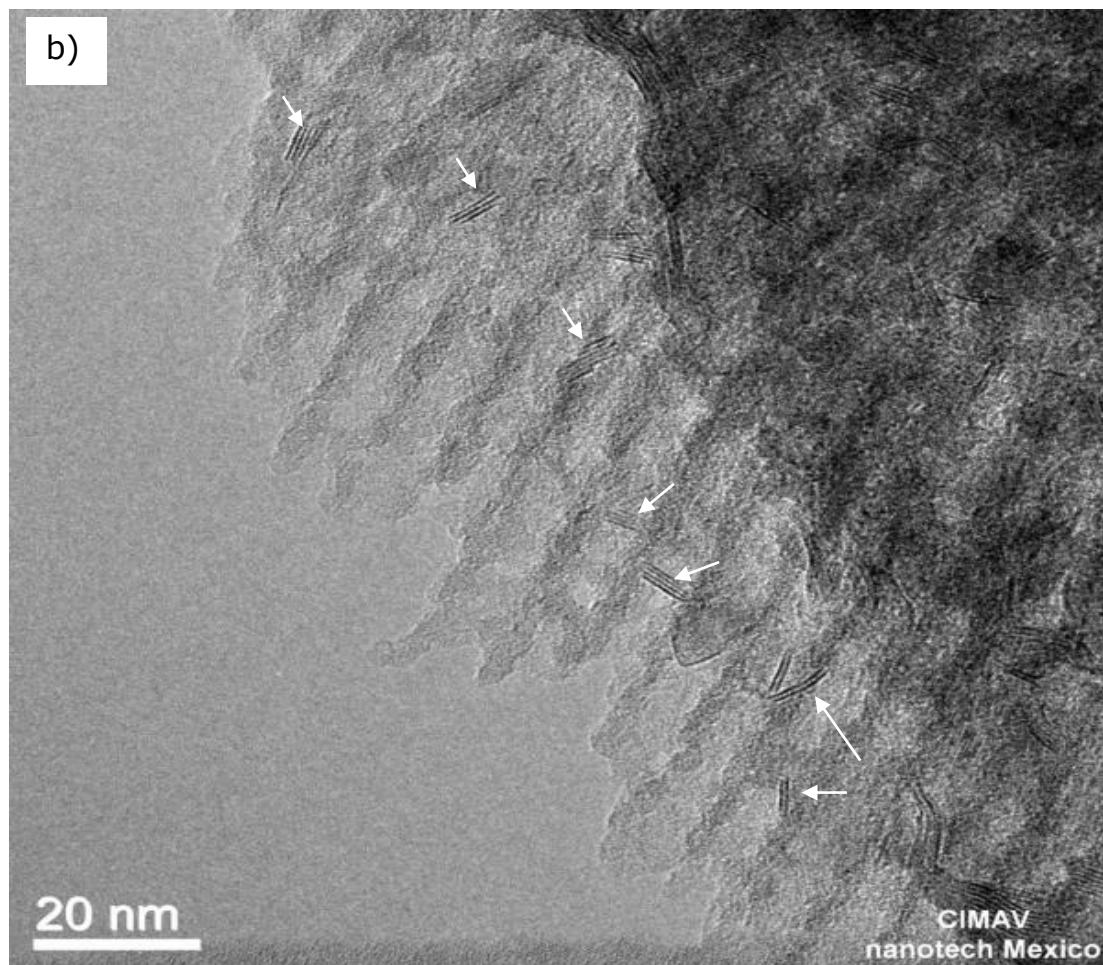


Figura 40. Micrografías obtenidas mediante el Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) de las dos SERIES de catalizadores soportados en SBA-15: a) S1A y b) S2A

### 3.5.3.2 SERIE 2 (activados con $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15% vol. $\text{H}_2\text{S}$ ))

Los catalizadores de esta SERIE muestran las franjas representativas de  $\text{MoS}_2$ . El apilamiento promedio de capas de las partículas de  $\text{MoS}_2$  se encuentra muy cercano a 4 capas, con una longitud entre 7 y 10 nm (figura 45a).

Desafortunadamente en las micrografías obtenidas de las dos series de los catalizadores soportados en SBA-15 se encontraron partículas segregadas de  $\text{MoS}_2$  fuera del soporte, es decir no formando parte del sistema ideal (figura 41 a) y b)).

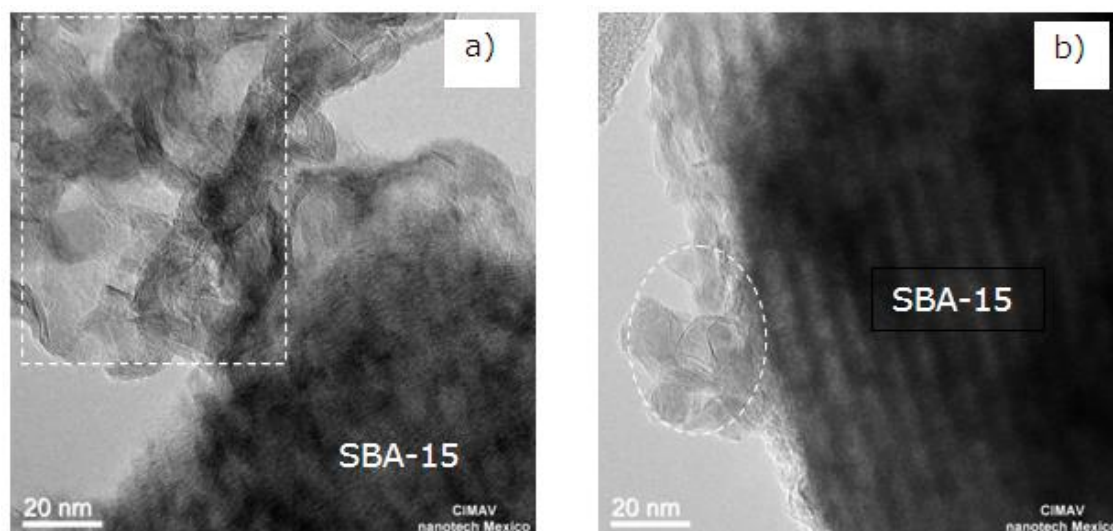
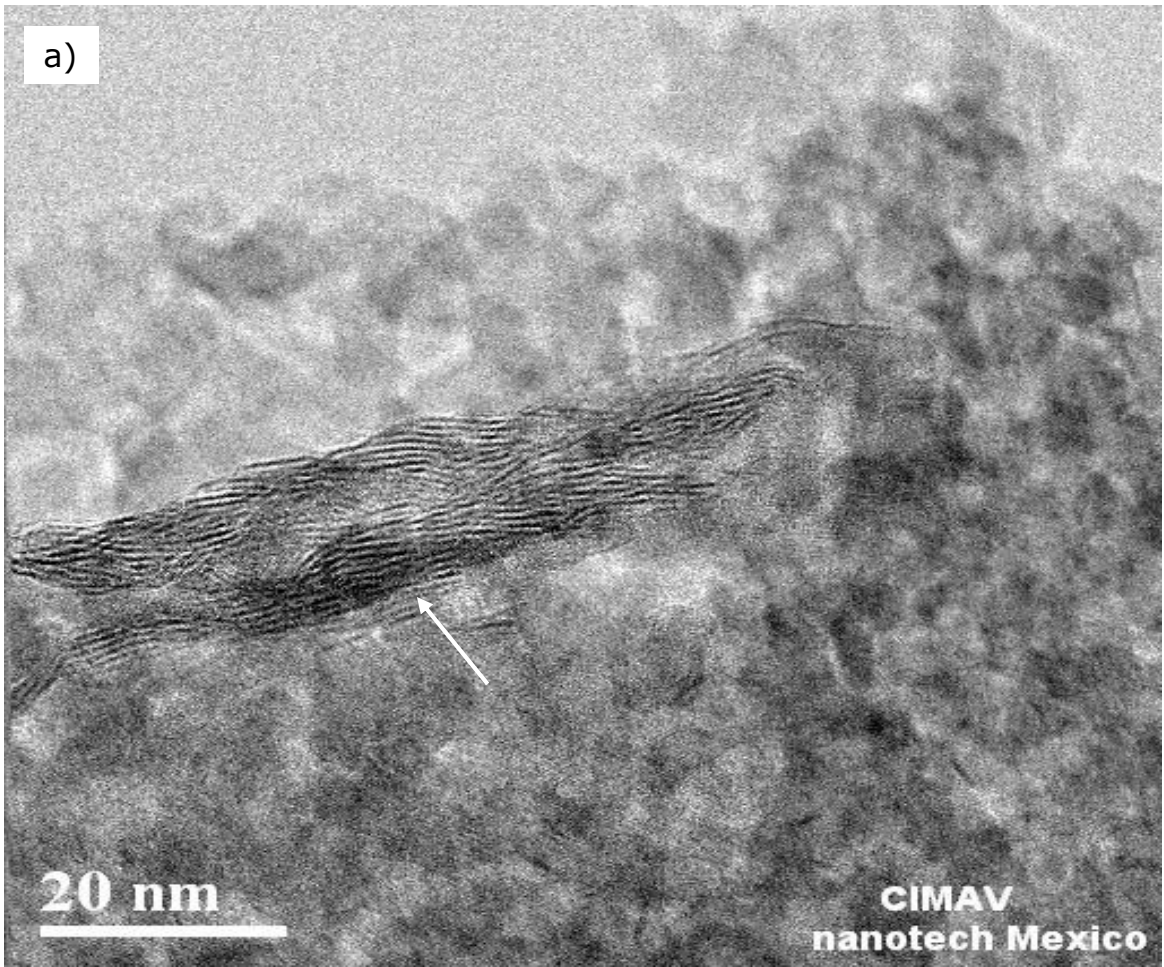


Figura 41. Segregación de partículas de MoS<sub>2</sub> fuera del soporte: a) S1A y b) S2A.

### **3.5.4 Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2)**

#### **3.5.4.1 SERIE 1 (activados con H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (10% vol. H<sub>2</sub>))**

En la micrografía de la figura 42, se presenta la micrografía obtenida para el catalizador A1A representando a la SERIE 1 de estos catalizadores. En estas micrografías se aprecian franjas típicas de la fase de MoS<sub>2</sub>, aunque con menor frecuencia que en los catalizadores soportados en SBA-15. El apilamiento se encuentra en el intervalo de 3 a 5 capas y la longitud de las capas entre 17 y 20 nm, como se aprecia en la figura 45b.



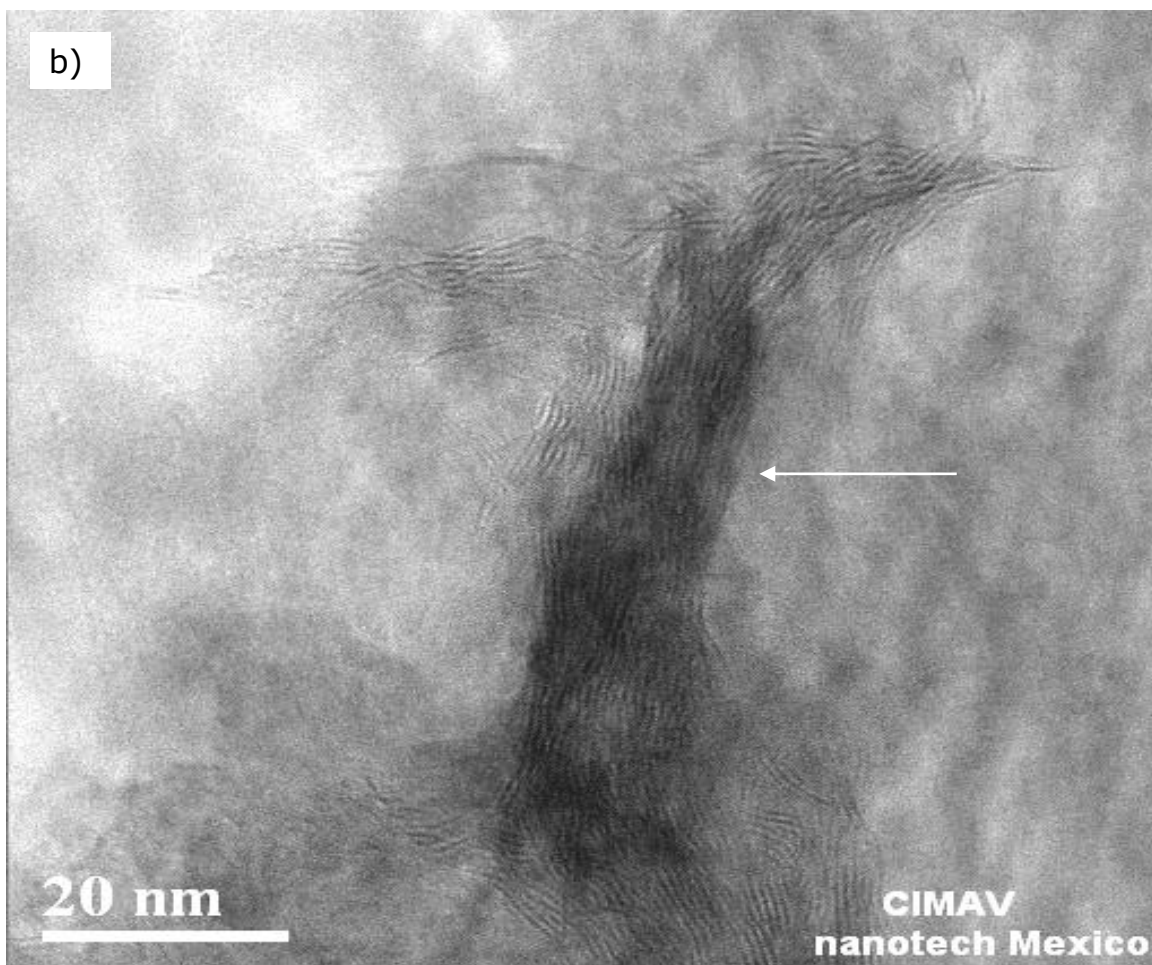


Figura 42. Micrografías obtenidas mediante el Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), de los catalizadores soportados en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : a) A1A y b) A2A

#### **3.5.4.2 SERIE 2 (activados con $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15% vol. $\text{H}_2\text{S}$ ))**

En las micrografías obtenidas para los catalizadores A2A, A2B y A2C, también se observan franjas típicas de la fase de  $\text{MoS}_2$ , con menor frecuencia que en los catalizadores soportados en SBA-15, de manera ilustrativa solo se muestra la micrografía correspondiente al catalizador A2A (figura 42b).

El apilamiento de capas de estos catalizadores se encuentra en un intervalo de 3 a 5 nm y la longitud promedio de la capa entre 20 y 40 nm (figura 45b).

#### **3.5.5 Contraste -Z**

Mediante la técnica de contraste -Z es posible obtener información adicional de la distribución de elementos en el sistema.

Esta técnica provee una imagen composicional directamente interpretable de los materiales a escala atómica (B. Rafferty, et al., 2001).

### 3.5.5.1 Catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)

En general para todos los catalizadores de la SERIE 1, fue posible observar partículas con buena distribución de la fase activa en el soporte, en donde la parte brillante de la imagen, se le atribuye a partículas de  $\text{MoS}_2$ , lo anterior en base al número atómico (B. Rafferty, et al., 2001). En la figura 43a se presenta la micrografía realizada al catalizador S1A.

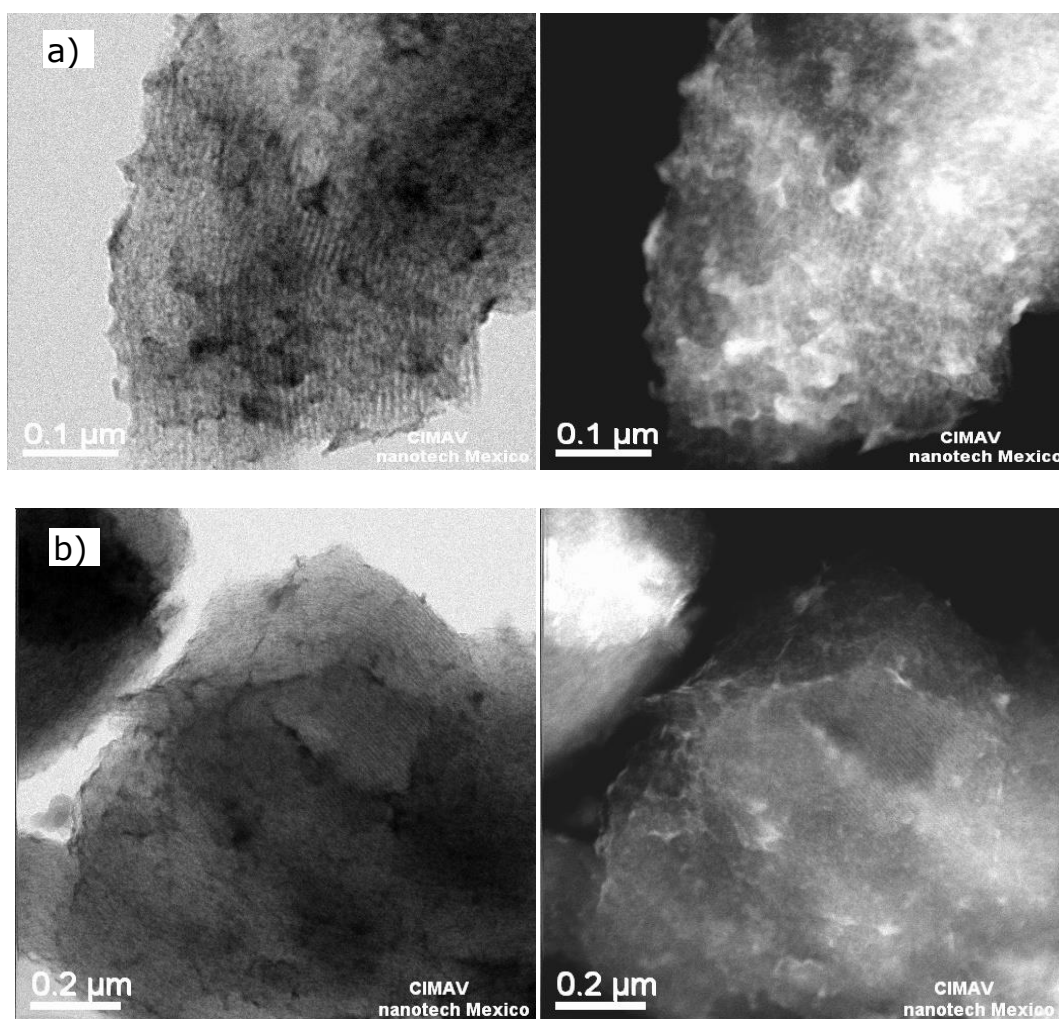


Figura 43. Contraste  $-Z$ , obtenido mediante el Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), de los catalizadores soportados en sba-15: a) S1A y b) S2A

Para el catalizador S2A con el análisis por contraste  $-Z$  (figura 43b) si se logra distinguir la fase activa (parte brillante) y se puede observar que esta cubre gran parte del soporte.

### 3.5.5.2 Catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SERIE 1 y SERIE 2)

El contraste  $-Z$  se obtuvo para todos los catalizadores de esta SERIE 1, en la mayoría de las Partículas de catalizador encontradas no se puede distinguir la fase activa del soporte. En la figura 47a si se encontró una partícula brillante (señalada con flecha), la cual podría ser  $\text{MoS}_2$  o algún compuesto de Co, esto debido a que el S y el Co son los que presentan mayor número atómico con respecto a los elementos de la alúmina.

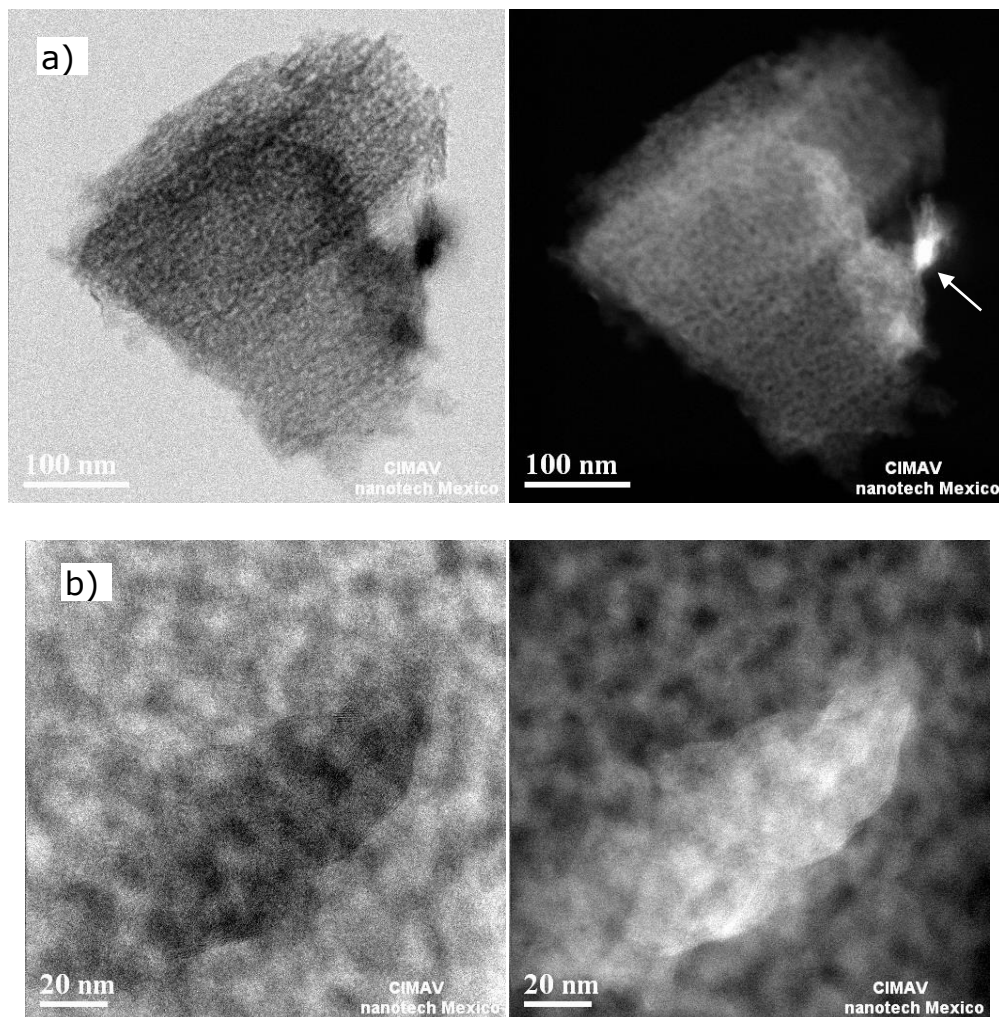


Figura 44. Micrografías obtenidas mediante el Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución, de los catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : a) A1A y b) A2A

En general para los catalizadores de esta serie fueron pocas las Partículas en las que se podía distinguir la fase activa del soporte. En la figura 44b, se muestra el análisis por contraste  $-Z$ , para el catalizador A2A, de lo cual se puede apreciar a una partícula donde la

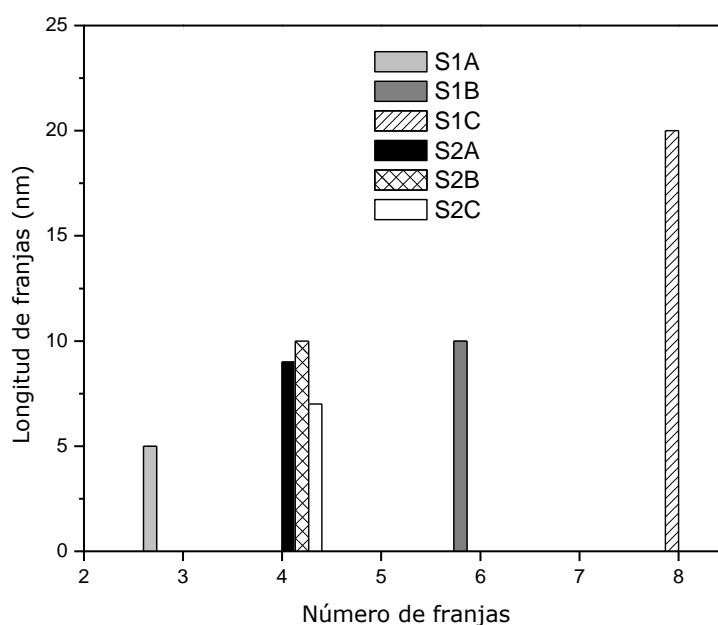


parte brillante puede ser debido al grosor o debido al recubrimiento de MoS<sub>2</sub> o algún otro compuesto de Co.

### 3.5.6 Promedio de apilamiento y longitud de partícula del MoS<sub>2</sub> presente en los catalizadores sintetizados en este trabajo

Con la presencia de franjas típicas de la fase de MoS<sub>2</sub> es posible presentar un promedio de la longitud y el número de franjas (apilamiento) en dichas partículas para cada catalizador apartir de la medición de 50 partículas. El resultado de este estudio estadístico se presenta en la figura 45.

a)



b)

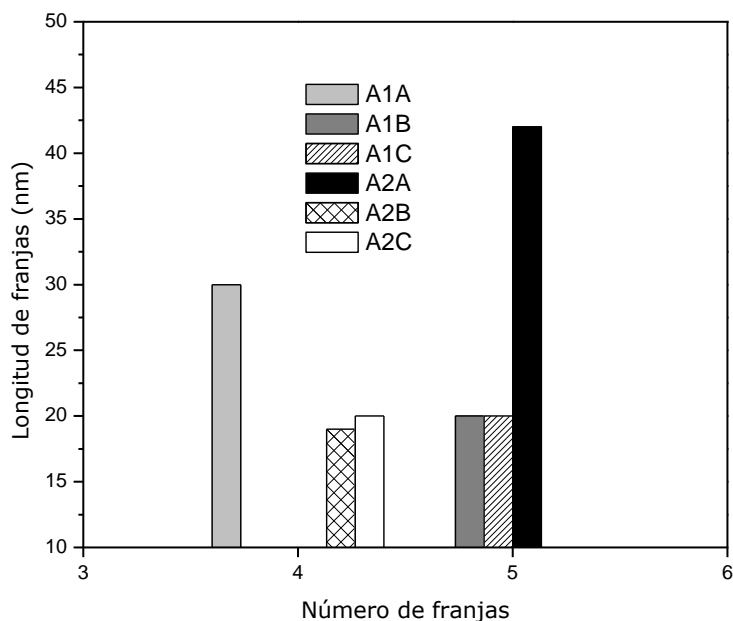


Figura 45. Distribución del apilamiento y la longitud promedio de franjas pertenecientes al cristalito  $\text{MoS}_2$ : a) Catalizadores soportados en SBA-15 y b) Catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 3.5.6.1 Catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)

Estos catalizadores muestran una mejor dispersión que los catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , es decir menor grado de apilamiento y menor longitud de franja.

La temperatura de activación tuvo efecto en el grado de apilamiento y la longitud de las partículas del  $\text{MoS}_2$  presentes en cada catalizador como se observa en la figura 45a.

El catalizador S1A es el que muestra menor grado de apilamiento y menor longitud de las franjas y S1C es el catalizador que mostro mayor apilamiento (8 franjas aprox.) y mayor longitud promedio de franja.

### 3.5.6.2 Catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Aunque en DRX no se definieron con precisión los picos correspondientes a la fase del  $\text{MoS}_2$ , con esta técnica de HRTEM si fue posible observar aunque pocas, franjas representativas de la partículas del  $\text{MoS}_2$ . Se logro obtener un promedio del apilamiento y la longitud de franjas de estas partículas (figura 45b).

Para estos catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se observa un efecto de la temperatura de activación en el grado de apilamiento y longitud de franja en las partículas del  $\text{MoS}_2$  para cada catalizador. El catalizador A2A es el que muestra mayor grado de apilamiento y mayor longitud de las franjas y su contraparte es el catalizador A2B que fue el que mostró menor grado de apilamiento y menor longitud promedio de franja.

### **3.6 Actividad catalítica y selectividad de HDS del DBT.**

#### **3.6.1 Catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2)**

En la tabla 7 se presentan los resultados obtenidos para cada catalizador de esta SERIE, se muestra la constante de velocidad de reacción, así como la selectividad calculada con la relación entre la producción de ciclohexilbenceno (ruta HID) y la obtención de bifenilo (ruta DDS).

##### **3.6.1.1 SERIE 1 (activados con $\text{H}_2/\text{N}_2$ (10% vol. $\text{H}_2$ ))**

La reacción se llevo a cabo durante 5 horas y se observa que la reacción catalítica para los tres catalizadores soportados en SBA-15 disminuyó en forma proporcional al aumento en la temperatura de activación, siendo el de mayor actividad el activado a menor temperatura (S1A), con una constante de velocidad de  $19 \times 10^{-7}$  mol/g.s. Todos los catalizadores mostraron preferencia por la ruta de desulfuración directa.

##### **3.6.1.2 SERIE 2 (activados con $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15% vol. $\text{H}_2\text{S}$ ))**

Como se aprecia en la tabla 7, de los catalizadores soportados en SBA-15 de esta SERIE, el catalizador activado a mayor temperatura (S2C) fue el que mostró la actividad mas alta ( $k=16 \times 10^{-7}$  mol/g.s). Se observó un efecto directo en la actividad catalítica, al aumentar la temperatura de activación.

Todos los catalizadores mostraron preferencia por la ruta de desulfuración directa, con una selectividad de 0.18, 0.21 y 0.23 para S2A, S2B y S2C, respectivamente.

Tabla 7. % de conversión de DBT, selectividad, constante de velocidad de reacción ( $k$ ), específica (mol/g.s) e ( $k$ ) intrínseca (mol/m<sup>2</sup>.s), para los catalizadores soportados en SBA-15 (SERIE 1 y SERIE 2).

Catalizador	Conversión DBT (%)	HID/DSD	$k$ ( $1 \times 10^{-7}$ mol/g.s)	$k$ ( $1 \times 10^{-7}$ mol/m <sup>2</sup> .s)
S1A	95.44	0.25	19	0.043
S1B	85.39	0.25	17	0.039
S1C	75.35	0.23	15	0.032
S2A	60.28	0.18	12	0.029
S2B	70.32	0.21	14	0.030
S2C	80.37	0.23	16	0.039

Nota: Para calcular ( $k$ ) intrínseca se toma como referencia el área superficial antes de la reacción de HDS.

### 3.6.2 Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2)

Los valores de la actividad catalítica que se obtuvieron en la reacción de HDS del DBT para los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se muestran en la tabla 8.

#### 3.6.2.1 SERIE 1 (activados con H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (10% vol. H<sub>2</sub>))

Los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> además de mostrar una actividad muy baja (tabla 8), comparada con su contraparte soportada en SBA-15, no muestran relación alguna entre la temperatura de activación y actividad catalítica.

El catalizador que mostró mejor desempeño catalítico es el sintetizado a menor temperatura (A1A), mostrando una actividad de  $3.3 \times 10^{-7}$  mol/g.s. la ruta que siguieron durante la reacción estos catalizadores es DDS.

#### 3.6.2.2 SERIE 2 (activados con H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15% vol. H<sub>2</sub>S))

Con esta atmósfera se observa una tendencia contraria a la SERIE 1 (tabla 8), es decir la actividad disminuyó al aumentar la temperatura de activación. El catalizador que mostró mejor desempeño catalítico es A2A con una constante de velocidad de reacción de  $1.5 \times 10^{-7}$  mol/g.s. Todos los catalizadores prefieren la ruta de desulfuración directa.

Tabla 8. Porcentaje de conversión de DBT, selectividad, constante de velocidad de reacción ( $k$ ), específica (mol/g.s) é ( $k$ ) intrínseca (mol/m<sup>2</sup> s), para los catalizadores sintetizados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SERIE 1 y SERIE 2).

Catalizador	Conversión DBT (%)	HID/DSD	$k$ ( $1 \times 10^{-7}$ mol/g.s)	$k$ ( $1 \times 10^{-7}$ mol/m <sup>2</sup> . s)
A1A	16.57	0.28	3.3	0.023
A1B	11.55	0.17	2.3	0.015
A1C	13.06	0.25	2.6	0.017
A2A	7.53	0.21	1.5	0.009
A2B	5.52	0.14	1.1	0.009
A2C	2.00	0.18	0.4	0.002

Nota: Para calcular ( $k$ ) intrínseca se toma como referencia el área superficial antes de la reacción de HDS.

### 3.7. Discusión general de resultados

El presente trabajo está relacionado con el desarrollo de catalizadores para HDS, aprovechando las propiedades que presenta el material SBA-15 como soporte para dichos catalizadores.

Tomando en cuenta que el catalizador convencional presenta algunas desventajas (soporte con menor área superficial específica, mayor interacción química del soporte con la fase activa (Topsoe H., et al., 1996), etc.), en comparación con este nuevo sistema de catalizador soportado, se propuso realizar un estudio amplio sobre las propiedades texturales y estructurales que presentan los catalizadores sintetizados bajo el mismo método, usando estos dos soportes diferentes ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SBA-15), variando la temperatura (450, 500 y 550°C) y atmósfera de activación (H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>).

Con el objetivo de encontrar las mejores condiciones (temperatura y atmósfera), en la etapa de activación, se pretende generar catalizadores con actividad catalítica superior o comparable con la que presentan en la actualidad los catalizadores comerciales.

#### 3.7.1 Efecto del soporte

Las actividades catalíticas de Mo y CoMo son fuertemente afectadas por el soporte empleado (Sakashita Y., et al., 2001). En base a los resultados de actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en este trabajo (mostrados en las tablas 7 y 8), se observa que los catalizadores soportados en SBA-15 son ~10 veces más activos que los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los análisis elementales obtenidos mediante EDS revelan que la cantidad de Mo y Co que se logró depositar e incorporar en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es muy baja comparada con las cantidades depositadas en SBA-15, lo

que afecta la formación de fase activa, lo cual concuerda con las micrografías de HRTEM en donde se encuentran pocas partículas representativas del MoS<sub>2</sub>. En el mapeo elemental realizado a zonas de la superficie de los catalizadores se observa una buena dispersión de MoS<sub>2</sub> para los catalizadores soportados en SBA-15.

De acuerdo a los resultados de DRX, observamos segregación de fases de Cobalto, es decir Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> especialmente en los catalizadores soportados en alúmina en ambas SERIES lo cual podría provocar la disminución de un efecto sinérgico al bloquear la interacción entre las fases de Co y de MoS<sub>2</sub>, lo anterior se podría relacionar con la baja actividad catalítica presentada por este tipo de materiales (Karroua M., et al., 1993).

A pesar de las marcadas diferencias de los dos soportes (puros), no se observó relación alguna de ASE con la actividad catalítica, es decir el catalizador S2B muestra mayor área superficial que los otros dos catalizadores (S2A y S2C), sin embargo el que mostró mejor desempeño catalítico fue S2C.

### **3.7.2 Efecto de la atmósfera de activación**

Como se ha reportado en la literatura, la eficiencia del proceso de descomposición para obtener buenos catalizadores depende del precursor seleccionado y las condiciones de preparación (Lauritsen JV, et al., 2004 y Ishihara A., et al., 2001).

La atmósfera de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> generó un catalizador más activo en los catalizadores soportados en SBA-15 utilizando una menor temperatura de activación (S1A).

Mediante HRTEM se obtuvo mayor información sobre las partículas de MoS<sub>2</sub> formadas en los catalizadores sintetizados en este trabajo, donde se puede observar que la atmósfera tuvo efecto tanto en la cantidad como en la calidad de estas partículas siendo mayor la formación en los catalizadores soportados en SBA-15.

La atmósfera de activación tuvo efecto en la actividad catalítica de los catalizadores soportados en SBA-15, en la SERIE 1 la actividad catalítica disminuyó conforme se utilizó una mayor temperatura de activación y en la SERIE 2 la actividad catalítica aumentó conforme se incrementó la temperatura de activación. En la figura 46 se aprecia este efecto mediante el porcentaje de DBT convertido por cada catalizador en 5 h de reacción.

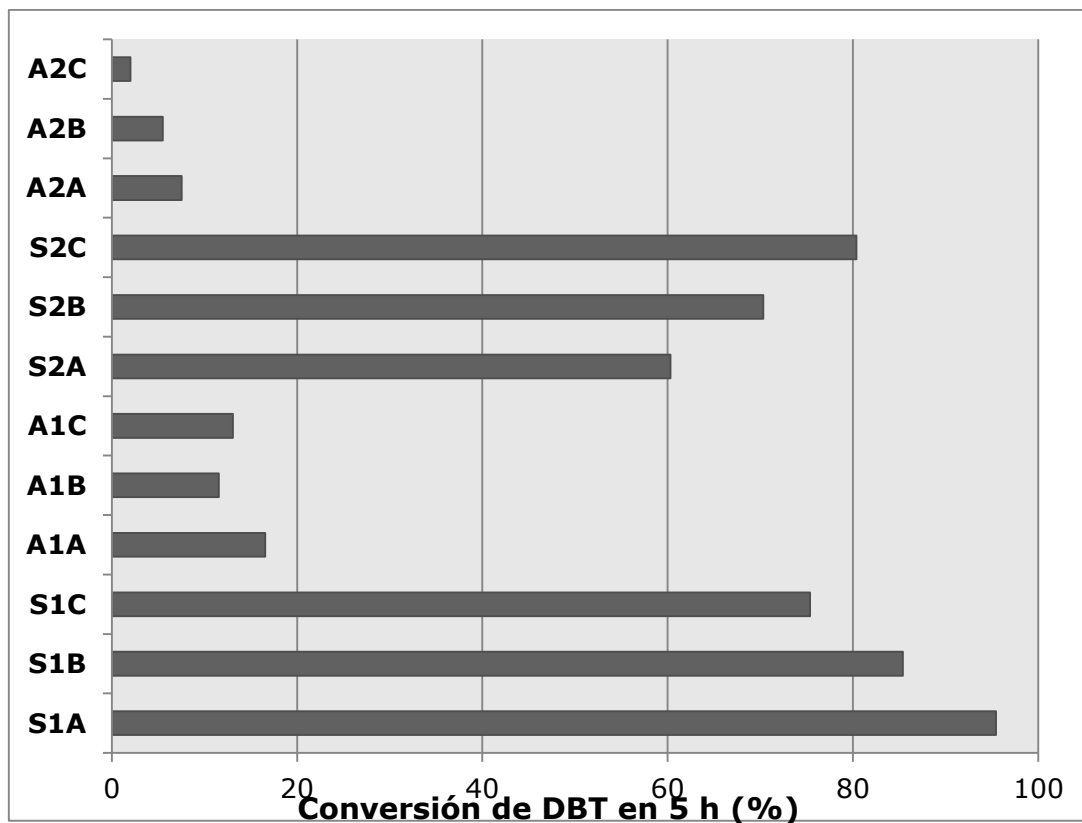


Figura 46. Conversión total de DBT por los catalizadores sintetizados en este trabajo a 5 h de reacción.

### 3.7.3 Efecto de la temperatura de activación

La estructura general de los catalizadores no tuvo cambios considerables con las diferentes temperaturas de activación.

Mediante HRTEM se pudo observar que la diferencia en actividad catalítica puede estar relacionada con la cantidad de partículas del MoS<sub>2</sub> formadas durante el proceso de activación. Presentando mayor densidad de estas partículas los catalizadores soportados en SBA-15 y por lo tanto mayor actividad catalítica

El catalizador comercial CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> realiza la HDS del DBT preferencialmente por la ruta de desulfuración directa (DDS). En base a los resultados la selectividad que muestran los catalizadores CoMo/SBA-15 también se ve favorecida hacia la trayectoria de DDS independientemente de la temperatura de activación, esto debido a que no existe ningún componente que pudiera afectar la composición del soporte para generar los sitios (sitios ácidos) que favorecen la hidrogenación de la molécula del DBT antes de la remoción del azufre.

El catalizador más activo de los sintetizados en este trabajo (S1A=  $19 \times 10^{-7}$  mol/g.s) presenta las siguientes ventajas:

- Para su síntesis se usa como precursor de Mo el TMA el cual facilita la sulfuración de la fase activa, evitando el paso donde un compuesto de oxido se debe transformar en un sulfuro.
- El uso de DMTCO, el cual es un agente quelante que retarda la sulfuración del Co y promueve la formación de las especies sulfuradas de Mo (Sundaramurthy V. y Dalai AK, 2005; Coulie L., et al., 2002 y Rana MS, et al., 2007).
- Se logró eficientar las condiciones de activación, es decir usando una atmósfera "amigable" de  $H_2/N_2$  y baja temperatura de 450 °C, obteniendo una actividad catalítica aceptable.



## IV. CONCLUSIONES

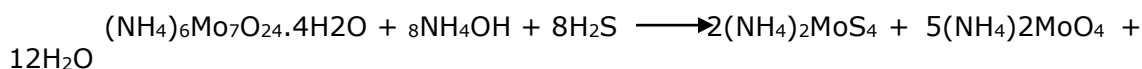
En base a los resultados obtenidos de este estudio se puede concluir lo siguiente:

- Se sintetizó el material SBA-15, el cual presentó propiedades texturales adecuadas para ser utilizado como soporte para catalizador de HDS.
- Los catalizadores soportados en SBA-15, presentan valores de actividad catalítica comparable a los reportados en literatura reciente (Huang, Z-D, et al., 2008). Para los catalizadores soportados en SBA-15, la alta actividad puede estar relacionada con una buena dispersión de la fase activa sobre el soporte y una favorable formación de partículas de  $\text{MoS}_2$  durante la etapa de activación. Se obtuvieron catalizadores CoMo/SBA-15 que superan en actividad catalítica a los convencionales de CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- Para ambas series de catalizadores no se detectaron cambios significativos en las propiedades texturales (ASE,  $D_p$  y  $V_p$ ) con la variación en la temperatura de activación. De lo que se puede concluir que los catalizadores soportados en SBA-15 y alúmina son térmicamente estables en este rango de temperatura estudiado.
- Las diferencias en actividad catalítica que mostraron los catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se puede atribuir a que no se logró depositar los metales de manera eficiente en el soporte de alúmina, aunque mediante HRTEM se observó la presencia de partículas de  $\text{MoS}_2$ , además mediante DRX se detectó la presencia de la fase de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , lo anterior pudo influir de forma negativa en el sinergismo y por lo tanto provocar valores bajos de actividad catalítica en la reacción de HDS del DBT.
- Se observó un efecto importante de la atmósfera de activación sobre las propiedades catalíticas. En los catalizadores soportados en SBA-15 se presentó la siguiente tendencia, con el aumento en la temperatura de activación, se incrementó la actividad catalítica al usar  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  y disminuyó al utilizar la atmósfera de  $\text{H}_2/\text{N}_2$ .

## APENDICE A

### Síntesis del tiomolibdato de amonio (TMA)

El TMA se sintetizó usando el método reportado por G. Alonso (Alonso G., 2001) con un rendimiento del 86.6 %, la reacción se muestra en la siguiente ecuación:



Se prepara una solución de 30 g de heptamolibdato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) en 300 ml de hidróxido de amonio concentrado (NH<sub>4</sub>OH) y 90 ml de agua; esta solución es burbujeada con H<sub>2</sub>S concentrado durante 2 h.

El precipitado rojo en la solución corresponde al TMA, el cual es filtrado, secado y finalmente almacenado en atmósfera inerte.

### Cálculos realizados en la preparación de los catalizadores CoMo/SBA-15 y CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La preparación de estos catalizadores se efectuó mediante la impregnación de los soportes con soluciones acuosas de tiomolibdato de amonio (TMA) y solución en cloroformo de dimetilditiocarbamato de cobalto (DMTCo), utilizando el método de impregnación incipiente.

Las cantidades adicionadas se calcularon como se describe a continuación:

#### Catalizador CoMo/SBA-15

Los cálculos se realizaron para la obtención de 20 g de catalizador con 12% en peso de Mo y 3% en peso de Co.

#### Co/SBA-15

$$0.6 \text{ g de Co} + 19.4 \text{ g de soporte} = 20 \text{ g de Co/SBA-15}$$

$$0.6 \text{ g de Co} \times \frac{1 \text{ mol de Co}}{59 \text{ g de Co}} \times \frac{1 \text{ mol de DMTCo}}{1 \text{ mol de Co}} \times \frac{299 \text{ g de DMTCo}}{1 \text{ mol de DMTCo}} = 3.04 \text{ g de}$$

$$\frac{3.04 \text{ g de DMTCo}}{19.4 \text{ g de soporte}} \times \frac{1 \text{ g de soporte}}{1.2 \text{ ml}} \times 100 \text{ ml de solución} =$$

$$13.05 \text{ g de DMTCo en } 100 \text{ ml de solución}$$

### **CoMo/SBA-15**

2.4 g de Mo + 17.6 g de Co/SBA-15 = 20 g de CoMo/SBA-15

$$2.4 \text{ g de Mo} \times \frac{1 \text{ mol Mo}}{96 \text{ g de Mo}} \times \frac{1 \text{ mol TMA}}{1 \text{ mol Mo}} \times \frac{260 \text{ g TMA}}{1 \text{ mol de TMA}} =$$

6.5 g de TMA

$$\frac{6.5 \text{ g de TMA}}{17.6 \text{ g de Co/SBA-15}} \times \frac{1 \text{ g de Co/SBA-15}}{1.2 \text{ ml}} \times 150 \text{ ml de solución} =$$

46.16 g de TMA en 150 ml de solución

### **Catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Los cálculos se realizaron para la obtención de 20 g de catalizador con 12% en peso de Mo y 3% en peso de Co.

### **Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

0.6 g de Co + 19.4 g de soporte = 20 g de Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$0.6 \text{ g de Co} \times \frac{1 \text{ mol de Co}}{59 \text{ g de Co}} \times \frac{1 \text{ mol de}}{1 \text{ mol de Co}} \times \frac{299 \text{ g de}}{1 \text{ mol de}} =$$

3.04 g de DMTCo

$$\frac{3.04 \text{ g de}}{19.4 \text{ g de soporte}} \times \frac{1 \text{ g de soporte}}{0.3 \text{ ml}} \times 100 \text{ ml de solución} =$$

52.23 g de DMTCo en 100 ml de solución

### **CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

2.4 g de Mo + 17.6 g de Co/SBA-15 = 20 g de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$2.4 \text{ g de Mo} \times \frac{1 \text{ mol Mo}}{96 \text{ g de Mo}} \times \frac{1 \text{ mol TMA}}{1 \text{ mol Mo}} + \frac{260 \text{ g TMA}}{1 \text{ mol de TMA}} =$$

6.5 g de TMA

$$\frac{6.5 \text{ g de TMA}}{17.6 \text{ g de Co/SBA-15}} \times \frac{1 \text{ g de Co/SBA-15}}{0.3 \text{ ml}} \times 150 \text{ ml de solución} =$$

184.65 g de TMA en 150 ml de solución

## PUBLICACIONES GENERADAS EN ESTE TRABAJO



Catal Lett (2009) 130:301–307  
DOI 10.1007/s10562-009-9913-2

### Comparative Study of In situ/Ex situ Activated Trimetallic NiMoW Sulfide Catalysts Prepared from Ammonium Thiomolybdates

J. Bocarando · G. Alonso-Núñez · W. Bensch ·  
R. Huirache-Acuña · M. Del Valle · J. Cruz-Reyes

Received: 13 January 2009 / Accepted: 18 February 2009 / Published online: 25 March 2009  
© Springer Science+Business Media, LLC 2009



Applied Catalysis A: General 363 (2009) 45–51



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis A: General

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apcata](http://www.elsevier.com/locate/apcata)



Unsupported Ni-Mo-W sulphide HDS catalysts with the varying nickel concentration

J. Bocarando<sup>a,\*</sup>, R. Huirache-Acuña<sup>b</sup>, W. Bensch<sup>c</sup>, Z.-D. Huang<sup>c</sup>, V. Petranovskii<sup>d</sup>,  
S. Fuentes<sup>d</sup>, G. Alonso-Núñez<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.P. 31109, Chihuahua, Mexico

<sup>b</sup>Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada-UNAM, Boulevard Juriquilla 3001, Juriquilla Querétaro, 76230, Mexico

<sup>c</sup>Institut für Anorganische Chemie, University of Kiel, Olshausenstraße 40-60, 24098 Kiel, Germany

<sup>d</sup>Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, B.C., Mexico

- ✚ SBA-15 as Support for NiMo HDS catalysts derived from Sulfur-containing Molybdenum and Nickel Complexes: Effect of Activation mode.

**Z.-D. Huang, A. Lotnyk, L. Kienle, S. Fuentes, J. Bocarando, G. Alonso, C. Ornelas, W. Bensch.**

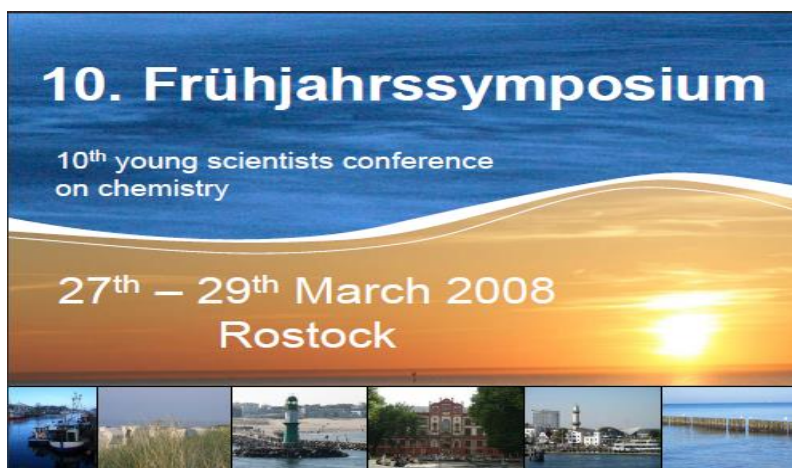
Elsevier Editorial System for Journal of Molecular Catalysis A:  
Chemical

## PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

- ✚ **International 10<sup>th</sup> Frühjahrssymposium. 10<sup>th</sup> Young scientists conference on Chemistry. 27-29.3.2008.Rostock, Germany**

Effect of Nickel Concentration on NiWMo Sulphide Unsupported HDS Catalysts

**J. Bocarando, R. Huirache, and G. Alonso**



- ✚ **XI congreso Mexicano de Catalisis. 2-5.06.2009. Ensenada, Baja California, Mexico.**

Efecto de la temperatura de activación sobre catalizadores CoMo/SBA-15

**J. Bocarando, R. Huirache, W. Bensch, H. Zhida, L. Alvarez-Contreras, G. Alonso-Núñez.**



## V. BIBLIOGRAFÍA

A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, J.B. Montón, J.Catal. 153 (1995) 25.

A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Quian, P. Yao, J. Catal. 210 (2002) 319.

B. Delmon. From the precursor to the Final Catalyst. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. 1999. Preparation of Solid Catalysts. Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim Germany. 541-574.

Breyse M, Afanasiev P, Geantet C, Vrinat M (2003) catal. Today 86:5  
Byrns A.C., et al., W.E. Bradlery, M.W. Jess, Ind. Eng. Chem. 35 (1943) 1160).

Daage M. and Chianelli R.R., J. Catal. 149 (1994) 414.

De la Rosa M.P., Gilles Berhault, Apurva Mehta and Russell R. Chianelli, 2004. C. Martin, V. Rives, S. Danyanova and A. Spojakina, React. Kinet. Catal. Letter, 54, No. 1, 1995, p. 203-208.

Dhar, G. M., Kumaran, G. M., Kumar, M., Rawat, K. S., Sharma, L. D., Raju, B. D., y Rama Rao, K. S. 2005. Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts. Catal. Today 99:309-314.

D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Science (1998) 279, 548.

E.G. Derouane, E. Pedersen, B.S. Clausen, Z. Gabelica, R. Candia, H. Topsøe, J. Catal. 99(1986)253.

F. Bataille, J.-L. Emberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse and S. Kasztelan, J. Catal., 191 (2000) 409.

F. Luck, Bull. Soc. Chim. Belg. 100 (1991) 781.

Fulvio, et al., 2005; Bao, et al., 2004; Joo, et al., 2002 y Zhao et al., 2000]. Morfología del sba-15

F. Courivaud, E. W. Hansen, S. Kolboe, A. Karlsson, M. Støcker, Microporous Mesoporous Mater. (2000), 37, 223

Gedat, E., Schreiber, A., Albrecht, J., Emmler, Th., Shenderovich, I., Findenegg, G. H., Limbach, H.-H. y Buntkowsky, G. 2002. 2H-Solid-State NMR Study of Benzene-d<sub>6</sub> Confined in Mesoporous Silica SBA-15. J. Phys. Chem. B, 106:1977-1984.

- Haber J. Pure Appl. Chem. 1991, 63,1227-1246.
- Hargreaves y Ross A.E. Hargreaves and J.R.H. Ross, J. Catal. 56 (1979), p. 363.
- H. Topsoe, B.S. Clausen, F.E: Massoth, in\_ J.R. Anderson, M. Boudard (Eds), Catalysis, Science and Technology, Vol. 11 Springer, Berlin, 1996.
- Huang, Z.D., W. Bensch, L. Kienle, S. Fuentes, G. Alonso C. Ornelas (2008) Catal Lett 124:24-33).
- Huirache-Acuna R. et al. Síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxidos de CoMoW parcialmente sulfuradas y su aplicación en la HDS de DBT. *Rev. Mex. Ing. Quím* [online]. 2010, vol.9, n.2, pp.209-218. ISSN 1665-2738.
- J. T. Richardson, J. Catal. 112 (1988)313.
- J. Shabtai, N.K. Nag and F.E. Massoth, *J. Catal.* 104 (1987), p. 413
- J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E.W. Sheppard, S. B. Mccullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* (1992)114,10834.
- J. Valyon, R.J. Schneiden, W.K. Hall, *J. Catal.* 85 (1984)277
- Kumaran GM, Garg S, Soni K, Kumar M, Sharma LD, Dhar GM, Rao KSR (2006) *Appl Catal A Gen* 305:123
- Klimova, T., Reyes, J., Gutiérrez, O., y Lizama, L. 2008. Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio. *Appl. Catal. A.* 335:159-171
- Larssen, Thorjörn et al. "Acid Rain in China". *Environmental Science and Technology*, 40:2, 2006, pp 418-425
- Lilia Lizama, Tatiana Klimova, *Applied Cata B*:82(2008)139-150
- M. Breyse, J.-L. Portefaix, M. Vrinat, *Catal. Today* 10. (1991) 489.
- M. Breyse, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 31 (1994) 197. S.K. Maity, M.S. Rana, S.K. Bej, J. Ancheyta-Juarez, G.Murali Dhar, T.S.R. Prasada Rao, *Appl. Catal. A* 205 (2001)
- M. Cattenot, C. Geantet, C. Glasson and M. Breyse Volume 213, Issue 2, 30 May 2001, Pages 217-224

M. Boudart, R. A. Dalla Batta, K. Foger, D. G. Lffler, and M. G. Samant, "Study by synchrotron Radiation of the Structure of a Working Catalyst at High Temperatures and Pressures", *Science* 228, 717 (1985).

P. Afanasiev, C. Geantet, M. Breysse, *J. Catal.* 153 (1995) 17.  
R. Nava, B. Pawelec, J. Morales, R.A. Ortega, J.L.G. Fierro. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 118, Issues 1-3, 1 February 2009, Pages 189-201.

Rana, M. S., Ancheyta, J., y Rayo, P. 2004. Effect of alumina preparation on hydrodemetalization and hydrodesulfurization of Maya crude. *Catal. Today* 98:151-160

Rayo, P., Ramirez, J., Ancheyta, J., y Rana, M. S. Tesis 2009. Catalizadores NiMo sopotados sobre SBA-15 modificada con Al, Ti o Zr para el hidrotratamiento de moléculas modelo

Radoslav D. y col. Mičić, Radoslav; Marinković-Nedučin, Radmila; Schay, Zoltán; Nagy, István; Kiurski, Jelena; Kiss, Ernő<sup>1</sup> Volume 91, Number 1, June 2007 , pp. 85-92(8)

R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmayer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Rçser, *J. Phys. Chem. B* (2000), 104, 3532.

R. Candia et al., *Bull. Soc. Chim Belg.* 93 (1984) 763

R. Candi, H. Topsøe and B.S. Clausen, in *Proc. 9th Iberoamerican Symposium on Catalysis*, Lisbon, Portugal, July 16-21, 1984, p.211.

R. Dickinson and L. Pauling, "The Crystal Structure of Molybdenite", *Journal of the American Chemical Society* 45, 1466 (1923).

Ripperger y Saum Ripperger W., Saum W.: *J. Less-Common Met.* 54, 353 (1977). 7.

R. Prada Silvy, et al., 1989, D.L. Trimm et al., *Catalysts in Petroleum Refining*, pag.233)

Sato, S. Shimada, *Appl. Catal. A* 237 (2002) 227.

S.E. Moore y J.H. Lunsford, *J. Catal.* 77(1982)97. Final Report of the European Commission about the Revision of the Directive 98/70/EC.

Tushar V. Choudhary, Stephen Parrott and Byron Johnson, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42 (6), pp 1944-1947



T. G. Parham and R. P. Merrill, "An EXAFS Study of the Structure of Supported Cobalt Molybdate catalysts as a Function of Sulfiding Temperature", *Journal of Catalysis* 85, 295 (1984)

Vradman, L., Landau, M. V., Herskowitz, M., Ezersky, V., Talianker, M., Nikitenko, S., Koltypin, Y., y Gedanken, A. 2003. High loading of short WS<sub>2</sub> slabs inside SBA-15: promotion with nickel and performance in hydrodesulfurization and hydrogenation. *J. Catal.* 213:163-175.

W.S. Millman, K.J. Segawa, D. Smrz, W.K. Hall, (1986).  
Whitehurst, D.D., Isoda, T., Mochida, I., *Adv. Catal.*, 42, 345 (1998).Ed.;Plenum Press: New York, 1992; pp. 255-274.

W. Zhaobin, X. Quin, G. Xienian, P. Grange and B. Delmon, *Appl. Catal.* 75 (1991), p. 179.

Yang, P., Zhao, D., Chmelka, B: F., y Stucky, G.D. 1998. Triblock-Copolymer-Directed syntheses of Large-Pore Mesoporous silica Fibers. *Chem. Mater.* 10:2033-2036

Yang, H., Zhang, G., Hong, X., y Zhu, Y. 2004. Silylation of mesoporous silica MCM-41 with the mixture of Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>: combination of adjustable grafting density and improved hydrothermal stability. *Microporous and Mesoporous Materials* 68:119–125.

Yogesh V. Joshi, Prasenjeet Ghosh, Michel Daage and W. Nicholas Delgass *Journal of Catalysis*, Volume 257, Issue 1, 1 July 2008, Pages 71-80

Zhao D, FENA J, Huo Q, Melosh N, Frederickson GH, Chmelka BF, Stucky GD (1998) *Science* 279:548.