



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# Universidad Nacional Autónoma de México

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA

FACULTAD DE QUÍMICA

*SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO CATALÍTICO  
DE CoMo/Ti(x)-HMS EN LA REACCION DE HIDRODESULFURIZACIÓN  
DE DIBENZOTIOFENO Y DE 4-Etil, 6-Metil- DIBENZOTIOFENO*

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERÍA**

INGENIERIA QUIMICA – INGENIERIA DE PROCESOS

P r e s e n t a:

**TRINO ARMANDO ZEPEDA PARTIDA**

TUTOR:

**DR. TODOR DIMITROV HALATCHEV**



2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**Presidente:** *Dr. Martín Guillermo Hernández Luna*

**Secretario:** *Dr. José Antonio De Los Reyes Heredia*

**1<sup>er</sup>. Vocal:** *Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita*

**2<sup>do</sup>. Vocal:** *Dra. Margarita Viniegra Ramírez*

**3<sup>er</sup>. Vocal:** *Dr. Pedro Salas Castillo*

**1<sup>er</sup>. Suplente:** *Dr. Pedro Bosch Giral*

**2<sup>do</sup>. Suplente:** *Dr. Gabriel Alonso Núñez*

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Facultad de Química-UNAM

Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada-UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. TODOR DIMITROV HALATCHEV

---

**FIRMA**

## Agradecimientos

- Al Dr. Rufino Nava Mendoza, por su apoyo durante la síntesis de los soportes y catalizadores estudiados en este trabajo, así como sus valiosos comentarios.
- Agradezco a CFATA-UNAM por las facilidades prestadas para la síntesis de los soportes y catalizadores estudiados, y por el apoyo económico aportado para la realización de una estancia de investigación en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, España.
- Al M. en I. Javier Reyes Cabrera, por el apoyo técnico en la evaluación de las propiedades texturales de las muestras estudiadas en el presente trabajo.
- A. M. Hernández-Landaverde (CINVESTAV-Qro. México) y a M. Aguilar Franco (IFUNAM-México) por la asistencia técnica en rayos X.
- Al Dr. Ángel Martínez (UAM-Iztapalapa) por su asesoramiento técnico en las técnicas de reducción a temperatura programada y en espectroscopia de reflectancia difusa en los rangos de IR y de UV-vis.
- Al Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo (CINVESTAV-Qro. México) por la asistencia técnica en la espectroscopia Raman.
- Al M. en C. Alejandro López Gaona y al M. en C. Alejandro Montesinos (UAM-Iztapalapa) por su asesoramiento técnico en la evaluación de la actividad catalítica en la HDS de DBT.
- Un agradecimiento especial al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC-España por brindarme la oportunidad de realizar una estancia de investigación haciendo

caracterización físico-química de los soportes y catalizadores mediante técnicas espectroscópicas para la caracterización de sólidos, tales como: FT-IR, FT-IR de NO y Piridina adsorbida sobre los catalizadores en estado oxidado y sulfurado, DRIFTS de NH<sub>3</sub> adsorbido sobre los catalizadores, <sup>29</sup>Si-NMR y <sup>1</sup>H-NMR, XPS de los soportes y catalizadores en estado oxidado y sulfurado, reacciones de HDS en flujo en fase líquida con las moléculas prueba 4E, 6M-DBT.

- Al CONACyT y a la DGEP-UNAM, México, por el apoyo económico a través de su sistema nacional de becas de excelencia.
- A la profesora Bárbara Pawelec, al profesor Gustavo A. Fuentes, al profesor José Antonio De Los Reyes, a la profesora Tatiana E. Klimova Beretsneva y especialmente a los profesores José Luis García Fierro y Todor Dimitrov Hatatchev, a todos ellos gracias por sus valiosas enseñanzas y apoyo desinteresado para la realización de esta tesis.

## **Dedicatoria**

Dedico este trabajo especialmente a mis padres, por su apoyo incondicional durante toda mi formación académica, brindándome amor y tendiéndome su mano durante mis 27 años de vida.

A mis hermanos, Rolando y Elizabeth, por su apoyo desde el principio de mi formación académica.

A Cynthia De Lira García, por su apoyo sentimental y por ser mi principal motivación para sobresalir en la vida dando lo mejor de mí, mil gracias por estar conmigo.

Al Dr. Mario Enrique Arias, profesor de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Colima, por sus valiosas enseñanzas y por fomentar mi interés en el área de la ciencia.

A los profesores, José Luis García Fierro, Bárbara Pawelec García (ICP-CSIC, España), por sus valiosas enseñanzas, por compartir su experiencia científica conmigo y por consolidar mi formación académica.

## Índice

Agradecimientos	i
Dedicatoria	iii
Índice	v
Resumen	1
<b>1. Introducción</b>	<b>4</b>
<b>2. Antecedentes</b>	<b>10</b>
<b>2.1</b> Problemática de la industria moderna de la refinación	10
<b>2.2</b> Hidrodesulfurización	18
<b>3. Objetivos</b>	<b>28</b>
<b>4. Aporte científico del trabajo</b>	<b>29</b>
<b>5. Parte experimental</b>	<b>30</b>
<b>5.1</b> Síntesis de los soportes HMS y Ti-HMS	30
<b>5.2</b> Preparación de los catalizadores	30
<b>5.3</b> Métodos empleados en la caracterización de los soportes y catalizadores	32
<b>6. Resultados y Discusión</b>	<b>40</b>
<b>6.1</b> Caracterización físico-química de los soportes HMS y Ti-HMS-(x) con un contenido de titanio variable	40
<b>6.1.1</b> Adsorción-desorción de nitrógeno	40



<b>6.1.2</b> Difracción de rayos X	43
<b>6.1.3</b> Espectroscopia de reflectancia difusa en el rango de UV-vis	44
<b>6.1.4</b> Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	47
<b>6.1.5</b> Resonancia magnética nuclear de $^{29}\text{Si}$	49
<b>6.1.6</b> Espectroscopia de reflectancia difusa en el rango de infrarrojo de $\text{NH}_3$ adsorbido	51
<b>6.2</b> Caracterización Físico-Química de los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS con un contenido de titanio variable.	55
<b>6.2.1</b> Adsorción-desorción de nitrógeno	55
<b>6.2.2</b> Difracción de rayos X	58
<b>6.2.3</b> Estudios de FTIR de las Vibraciones de la red	61
<b>6.2.4</b> Espectroscopia DRIFT en la región de los grupos OH	63
<b>6.2.5</b> Resonancia magnética nuclear del núcleo $^1\text{H}$	66
<b>6.2.6</b> Espectroscopia de reflectancia difusa en el rango de UV-vis	69
<b>6.2.7</b> Espectroscopia Raman	74
<b>6.2.8</b> Espectroscopia DRIFT de $\text{NH}_3$ adsorbido sobre los catalizadores	78
<b>6.2.9</b> Espectros de FTIR de piridina adsorbida sobre los catalizadores sulfurados	80
<b>6.2.10</b> Espectroscopia de FTIR de NO adsorbido	82
<b>6.2.10.1</b> Catalizadores calcinados	82
<b>6.2.10.2</b> Catalizadores sulfurados	86
<b>6.2.11</b> Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X	91
<b>6.2.11.1</b> Catalizadores calcinados y recién sulfurados	91
<b>6.2.11.2</b> Catalizadores usados en la HDS de 4E6MDBT	98
<b>6.3</b> Evaluación catalítica de los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS con un contenido de titanio variable	103
<b>6.3.1</b> HDS de DBT sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS	103
<b>6.3.2</b> HDS de 4E, 6M-DBT sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS	111
<b>7. Conclusiones</b>	128

<b>8. Referencias</b>	131
Anexo 1	143
Anexo 2	154

## **RESUMEN**

En el presente trabajo se utilizó el material mesoporoso HMS (silica hexagonal mesoporosa), con y sin titanio (con cantidades variables de Si/Ti = 80, 40 y 20) como soporte en la preparación de catalizadores para la hidrodesulfurización (HDS) a base de cobalto-molibdeno (CoMo/Ti(x)-HMS). Los catalizadores fueron evaluados en la hidrodesulfurización de las moléculas modelo de dibenzotiofeno (DBT) y 4-Etil, 6-Metil-dibenzotiofeno (4E6MDBT). Este último compuesto no se vende comercialmente y solamente hay tres trabajos en la literatura sobre esta molécula prueba (uno de estos trabajos es nuestro). La HDS de DBT fue evaluada en reactor por lotes, mientras que la HDS del 4E6MDBT fue evaluada en un reactor continuo de lecho fijo. Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por adsorción-desorción de nitrógeno ( $S_{BET}$ ), difracción de rayos-X (XRD), espectroscopia de reflectancia difusa en la región de UV-vis (DRS UV-vis), espectroscopia de la transformada de Fourier en la región de infra-rojo (FT-IR), espectroscopia Raman, espectroscopia de infra-rojo por reflectancia difusa (DRIFTS), resonancia magnética nuclear de los núcleos  $^1\text{H}$ , y  $^{29}\text{Si}$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -NMR), espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), espectroscopia de infra-rojo espectroscopia de infra-rojo por reflectancia difusa de  $\text{NH}_3$  y piridina adsorbida, FT-IR de NO adsorbido y análisis termogravimétrico (TGA)

La incorporación de titanio dentro de la red de la HMS no cambia el carácter de la mesoestructura en el material HMS, pero modifica ligeramente las propiedades superficiales. El área superficial específica pasa de  $990 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (HMS) a  $952 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (Ti-HMS con Si/Ti=20) y el diámetro promedio de poro cambia de 3.1 a 3.6 nm, respectivamente. La presencia de titanio impide la formación de las fases  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  y de  $\beta\text{-CoMoO}_4$ , que se consideran catalíticamente inactivas, incrementa la cantidad de especies octaédricas de Co, aumenta la cantidad de especies de Co y Mo expuestos hacia la superficie, aumenta la

concentración de enlaces de  $\text{Mo}=\text{O}_T$ , aumenta el grado de interacción entre las especies de Co y el soporte (grado de sulfuración por XPS).

Hidrodesulfurización de dibenzotiofeno. La presencia de Ti ocasiona un incremento en la actividad catalítica en comparación con el catalizador libre de Ti. Todos los catalizadores que contienen titanio manifestaron una mayor actividad catalítica que la que presentó el catalizador industrial evaluado en este estudio ( $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). El efecto del contenido de titanio no es lineal y el catalizador con una relación de  $\text{Si}/\text{Ti}=40$  mostró la mayor actividad catalítica entre todos los catalizadores estudiados. Este catalizador ( $\text{Si}/\text{Ti}=40$ ) resultó ser un 30% más activo que el catalizador industrial y un 50 % más activo que el catalizador libre de Ti. También, la presencia de titanio dentro de la red del material HMS tiene un efecto positivo sobre las rutas de la reacción, su efecto es más notorio sobre la ruta de la hidrogenación y el efecto del contenido de Ti sobre esta ruta es lineal. En esta reacción, que es muy simple en comparación con la HDS del 4E6MDBT que contiene grupos alquil, nosotros atribuimos la mayor actividad catalítica observada en el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Ti-HMS-40}$  al valor más grande de la relación  $\text{Co}/\text{Mo}$  (determinadas por XPS en el estado de sulfuros), a una mayor cantidad de especies de Co en coordinación tetraédrica expuestas hacia la superficie, al menor grado de sulfuración de las especies de Co y a un mayor contenido de enlaces  $\text{Mo}=\text{O}_T$  en este catalizador.

Hidrodesulfurización de 4-Etil, 6-Metil-dibenzotiofeno. Todos los catalizadores que contienen titanio mostraron una mayor actividad catalítica en comparación con la del catalizador sin titanio. Nuevamente, podemos observar que el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Ti-HMS-40}$  resultó ser el más activo, entre la serie de catalizadores hecha por nosotros. La HDS del 4E6MDBT sobre el catalizador sin titanio procede únicamente *via* la ruta de dealquilación (DA), y entonces la HDS directa del DBT toma lugar. Después, de la incorporación del titanio dentro del material HMS la ruta de la isomerización y desalquilación total y parcial toman lugar, seguido de la DDS y de la HYD, debido a que la presencia de cambia las

propiedades ácidas de los catalizadores. El incremento de la actividad en la HDS sobre los catalizadores que contienen titanio en comparación con el catalizador sin titanio, fue atribuido al incremento de  $\text{CoS}_2$  y de  $\text{MoS}_2$  expuestos hacia la superficie así como también al incremento en la acidez de Lewis y de Brønsted. Se observó que en todas las muestras durante la reacción sucede una re-dispersión de las especies de Mo, mientras que en las muestras con el más alto contenido de titanio (CoMo/Ti-HMS-40 y CoMo/Ti-HMS-20) se observó sinterizado de las especies de Co. En esta reacción que es muy compleja, nosotros observamos una fuerte dependencia entre la presencia de especies oxidadas de Co determinadas por XPS (tanto en los catalizadores recién sulfurados como en los catalizadores usados) con la actividad en la remoción de azufre, en la actividad de isomerización y en la actividad de la desalquilación (a TOS=0 h con los recién sulfurados y TOS=4 h con los catalizadores usados). Este efecto fue atribuido a que la disociación heterolítica del  $\text{H}_2$  se da con mayor facilidad en la presencia de especies oxidadas de Co y estas especies contribuyen a la acidez total. Se observó que la HDS del 4E6MDBT sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS procede inicialmente a través de las reacciones de isomerización/dealquilación de las cadenas (grupo etil y metil), y la actividad en estas reacciones se ve favorecida por la presencia de especies oxidadas de Co presentes en las muestra. Una vez que el factor estérico (ocasionado por la presencia de los grupos etil y metil) es eliminado (a través de las reacciones iniciales de dealquilación/isomerización) procede la reacción de la HDS de este compuesto *vía* desulfurización directa y/o hidrogenación.

En general, se puede concluir que uno de los efectos más importantes de la presencia de titanio en la muestra CoMo/Ti-HMS esta relacionado con la sulfurabilidad de las especies de Co. La cantidad de especies oxidadas de Co presentes en las muestras podrían contribuir en la formación de sitios activos y de aquí contribuir en la actividad catalítica total. Uno podría sugerir que la presencia de las especies oxidadas de Co tiene un efecto importante sobre la adsorción-disociativa de las moléculas de  $\text{H}_2$  y en la actividad de los catalizadores.

## 1. INTRODUCCIÓN

La hidrodesulfurización (HDS) de las fracciones pesadas del petróleo es uno de los procesos más importantes en la industria moderna de la refinación, debido al incremento continuo en el contenido de azufre presente en las fracciones pesadas del petróleo y a las severas restricciones ambientales impuestas sobre el porcentaje permitido de compuestos como S, N y aromáticos presentes en los destilados intermedios (1). La gran preocupación en torno a los problemas ambientales y la gran demanda de los combustibles derivados del petróleo con un bajo contenido de azufre, ha llevado a la búsqueda de catalizadores más activos para la hidrodesulfurización (2, 3). Los catalizadores comúnmente usados para el hidrotratamiento son preparados a base de molibdeno soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4). Sin embargo, estos catalizadores no son capaces de realizar la HDS en manera profunda en el caso de la presencia de grupos alquil sustituidos en el dibenzotiofeno (DBT). La dificultad para convertir el DBT, cuando contiene grupos alquil, sobre catalizadores convencionales (principalmente a base de CoMo soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se debe al factor estérico que ocasiona la presencia de los grupos alquil, especialmente cuando ocupan las posiciones 4 y 6, que impiden una interacción adecuada entre el átomo de azufre y el sitio activo. Contrario al DBT, donde este se convierte predominantemente *via* desulfurización directa, los reactantes tales como el 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) ó 4-etil, 6-metil-dibenzotiofeno (4E6MDBT) reaccionan principalmente *via* hidrogenación seguido por hidrodesulfurización (5-9). Entonces el desafío actual de la industria moderna de la refinación es el diseñar catalizadores más activos que puedan eliminar el azufre contenido en los compuestos de alquil-DBT. Este fin puede conseguirse a través de la hidrogenación de los anillos aromáticos, isomerización de los grupos alquil o de la dealquilación *via* el rompimiento de enlaces C-C de los grupos alquil (6-10) y facilitando la remoción del azufre presente en estos compuestos.

En la literatura existe un gran número de reportes relacionados con la HDS del 4,6DMDBT principalmente sobre catalizadores Co(Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**7-13**). Sin embargo, la HDS del 4E6MDBT solamente ha sido reportada por Robinson et al. (**5-6**). Probablemente, la carencia de más estudios sobre este reactante se debe al hecho de que la molécula del 4E6MDBT no se encuentra comercialmente disponible. Robinson y colaboradores (**5**) reportaron una alta relación de hidrogenación/hidrogenólisis en la HDS del 4E6MDBT sobre el catalizador CoMo soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> y carbón activado. Más tarde los mismos autores (**6**) encontraron que el catalizador NiW soportado sobre sílica-alúmina amorfa (ASA) resultó ser más activo en la HDS del 4E6MDBT que los catalizadores NiMo/ASA ó NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los autores explicaron este suceso a raíz de que el W posee una más alta actividad hidrogenante en comparación con el Mo. También, los autores reportaron que la mayor conversión en la HDS de 4E6MDBT fue sobre el catalizador depositado sobre el soporte más ácido (ASA), debido a que en condiciones ácidas se lleva a cabo el rompimiento de enlaces C-C antes de la desulfurización (**6**). Nosotros opinamos que el rompimiento de enlaces C-C también puede ser después de la remoción del azufre.

Landau y colaboradores (**10**) y Isoda y colaboradores (**13**), reportaron el efecto de la modificación del soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la adición de zeolita tipo HY sobre la actividad de catalizadores de CoMo soportados sobre estos materiales en la HDS del 4,6DMDBT. Los autores encontraron que sobre estos materiales se disminuyó el factor estérico en la HDS del 4,6DMDBT, los autores explicaron que esto fue causa de la migración de los grupos metil en los anillos aromáticos, pero a su vez el reactivo 4,6DMDBT fue craqueado debido a la naturaleza ácida de los catalizadores (**10, 13**). Los autores observaron una conversión total del 80% del 4,6DMDBT sobre el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificado con zeolita tipo HY. Los resultados indicaron que la reacción de craqueo ocurre principalmente por dos rutas: i) rompimiento de enlaces C-C de los anillos del benceno (la selectividad hacia estos productos fue de 90%), ii) dealquilación de los anillos de benceno. La rapidez de la reacción de la HDS del 4,6DMDBT fue alrededor de tres veces más alta sobre el catalizador

CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificado con zeolita tipo HY, en comparación con el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro.

Kwak y colaboradores (12), estudiaron el efecto de la modificación de la acidez de la alúmina por la adición de fósforo sobre catalizadores a base de CoMo en la HDS del 4,6DMDBT. Los autores encontraron que a un contenido de 0.5 % en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> la actividad catalítica total incrementa debido a una mejor dispersión de las especies de molibdeno. Los autores propusieron que un incremento en la acidez de Brønsted permite la migración de los grupos metil en el 4,6-DMDBT, reduciendo el factor estérico durante la adsorción de los compuestos sobre los sitios activos.

Bataille y colaboradores (8) estudiaron el efecto del promotor Co ó Ni sobre la actividad de catalizadores de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HDS del DBT y del 4,6-DMDBT. Los autores observaron en la HDS del DBT una mayor actividad en la ruta de la DDS en comparación de la HDS del 4,6-DMDBT sobre los catalizadores Co(Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se concluyó que el efecto del promotor de Co sobre la HDS del DBT es por el incremento en la velocidad de rompimientos de enlaces C-S. Este efecto se atribuyó al aumento en la acidez de los aniones del azufre por la presencia del Co.

Por otra parte, en las últimas décadas, se han realizado diversas investigaciones con el propósito de mejorar la actividad de los catalizadores empleados en las reacciones de hidrotratamiento. Unos de los estudios más importantes que se han desarrollado están relacionados con el efecto del soporte en la actividad catalítica de las especies soportadas. La interacción entre los componentes activos y el soporte es uno de los factores más importantes que afectan la actividad de los catalizadores utilizados en la industria de la refinación. El uso de una amplia variedad de soportes como;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14-15), SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (16-18), ZrO<sub>2</sub> (19-20) y óxidos mixtos como; TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (21), TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (22-24), TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (22,23) o el uso de diferentes tipos de zeolitas (24), han demostrado que la variación de la morfología y de la naturaleza química del soporte tiene un efecto profundo sobre el grado



de interacción entre la fase activa y el soporte, y por ello un efecto importante sobre la actividad catalítica en las reacciones de hidrotratamiento. Por otro lado, se han realizado estudios sobre el efecto en la actividad catalítica de la adición de un segundo promotor (boro, flúor, fósforo, etc.) **(25-26)**. El fósforo es usado con mayor frecuencia como aditivo o promotor para mejorar las propiedades catalíticas (electrónicas) de los catalizadores tradicionales para el hidrotratamiento a base de Co (Ni)-Mo (W) soportados **(27-28)**. La introducción de fósforo como promotor para los catalizadores de hidrotratamiento ha demostrado tener una influencia positiva sobre la actividad catalítica en las reacciones de hidrodesulfurización, hidrodesnitrogenación e hidrogenación.

Uno de los descubrimientos más importantes durante los últimos años en el área de la síntesis de nuevos materiales es la creación de silicatos, aluminosilicatos, titanosilicatos, etc. mesoporosos en presencia de cristales líquidos como agentes moldeantes (templantes). Esta familia de nuevos materiales presenta diámetros de poro en el intervalo de 15 hasta 100 ó más Å, áreas superficiales entre 500 y 1100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, y grandes volúmenes de poro. Estos materiales mesoestructurados presentan arreglos de los poros en forma hexagonal, cúbica, laminar de largo y corto alcance. El desarrollo de estos materiales mesoporosos surge como una respuesta a la fuerte necesidad de tratar moléculas día a día más voluminosas y complejas, en particular aquellas presentes en las fracciones pesadas del petróleo.

En años recientes el estudio de catalizadores soportados sobre materiales mesoporosos como la MCM-41 ha atraído la atención de un gran número de investigadores en esta área **(29)**. Este material ha resultado ser un excelente soporte para la preparación de catalizadores bifuncionales **(30)**. Otros materiales mesoporosos, como la sílica hexagonal mesoporosa (HMS), han sido preparados mediante el uso de surfactantes eléctricamente neutros (S<sup>0</sup>) y un precursor inorgánico neutral (I<sup>o</sup>) cuya interacción se basa en enlaces *via* hidrógeno entre el surfactante neutro **(31)**. Estos materiales presentan mejores propiedades físicas en comparación con el mecanismo de ensamble electrostático del material MCM-41. El

material HMS con la incorporación de heteroátomos, como Al, Ti, Zr, etc, dentro de la red de la sílica, se ha usado para preparar catalizadores a base de CoMo, NiMo, etc. más activos para la HDS de DBT, en comparación con los mismos catalizadores soportados sobre el material MCM-41 (32). Las diferencias observadas entre los catalizadores soportados en materiales HMS y MCM-41 sobre la actividad catalítica pueden ser debido a la diferencia en las propiedades texturales.

Halachev et al. (33), reportaron una más alta actividad catalítica del catalizador NiW/(P)Ti-HMS en la hidrogenación de naftaleno, en comparación con un catalizador industrial convencional soportado sobre alúmina. Chiranjeevi et al. (34) usaron los materiales HMS, Al-HMS y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la preparación de catalizadores a base de W, CoW y NiW, variando el contenido de W de 10 a 25 % en peso, mientras que la concentración del promotor ( Co o Ni ) fue de 3% en peso. Además, estudiaron el efecto del promotor sobre los catalizadores con un contenido de W del 21% en peso. Los catalizadores fueron evaluados en la hidrodesulfurización de tiofeno y en la hidrogenación de ciclohexano. Los catalizadores soportados sobre los materiales HMS y Al-HMS mostraron mejor actividad catalítica en comparación con los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Más tarde, los mismos autores (35) usaron nuevamente los materiales HMS, Al-HMS y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soportes de los catalizadores de Mo, CoMo y NiMo. Estos catalizadores fueron evaluados en las mismas reacciones. La concentración del promotor fue de 3% en peso de Co ó Ni. En este caso el efecto promocional fue estudiado sobre los catalizadores con un contenido de Mo del 10% en peso. Encontraron que el catalizadores CoMo/Al-HMS (10% en peso de Mo y 3 % en peso de Co) manifestó la más alta actividad catalítica en la HDS de tiofeno, mientras que el catalizador NiMo/Al-HMS (10% en peso de Mo y 3 % en peso de Ni) manifestó la más alta actividad catalítica en la hidrogenación de ciclohexano.

El buen desempeño que ha mostrado tener el material HMS como soporte para catalizadores para la hidrodesulfurización e hidrogenación, conteniendo heteroátomos incorporados

dentro de la red de la sílice puede deberse a que posee un área superficial específica grande, a un diámetro de poro grande y a un volumen de poro grande. La aplicación de los soportes Ti(x)-HMS para la preparación de catalizadores a base de cobalto y molibdeno para la HDS no ha sido reportada.

En el presente trabajo el material mesoporoso Ti-HMS (sílica hexagonal mesoporosa) con estructura wormhole (hoyo de gusano), usando relaciones atómicas de Si/Ti de 80, 40 y 20, fue usado como soporte para la preparación de catalizadores para la hidrodesulfurización (HDS) a base de cobalto-molibdeno (CoMo/Ti(x)-HMS). Los soportes y catalizadores fueron caracterizados mediante adsorción-desorción de nitrógeno ( $S_{\text{BET}}$ ), Difracción de rayos-X (XRD), espectroscopia de reflectancia difusa en la región de UV-vis (DRS UV-vis), espectroscopia de la transformada de Fourier en la región de infra-rojo (FT-IR) de las vibraciones de la red, espectroscopia Raman, espectroscopia de infra-rojo por reflectancia difusa (DRIFTS), resonancia magnética nuclear de los núcleos  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{29}\text{Si-NMR}$ ), espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), espectroscopia de infra-rojo por reflectancia difusa de  $\text{NH}_3$  adsorbido (DRIFTS de  $\text{NH}_3$  adsorbido), FT-IR de NO adsorbido y análisis termogravimétrico (TGA). Los catalizadores fueron evaluados en la hidrodesulfurización de las moléculas modelo de dibenzotiofeno (DBT) y 4-Etil, 6-Metil-dibenzotiofeno (4E6MDBT).

## **2. ANTECEDENTES**

### **2.1 Problemática de la industria moderna de la refinación.**

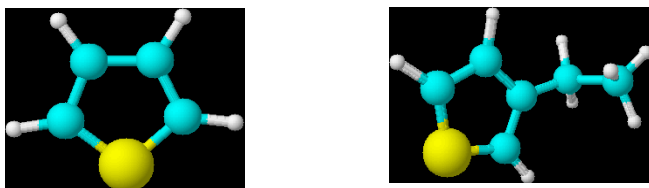
En los últimos años, ya sea por cuestiones políticas o ambientales, ha aumentado la conciencia sobre el impacto que genera la contaminación ambiental, especialmente la que es generada por automóviles e industrias que consumen combustibles derivados del petróleo (4, 9, 36). Esta responsabilidad recae sobre las industrias de la refinación. La industria moderna de la refinación hoy en día tiene grandes retos para producir combustibles líquidos bajos en contenido de metales pesados, aromáticos, nitrógeno y azufre. Actualmente las regulaciones ambientales sobre el contenido permitido de azufre, metales pesados, compuestos nitrogenados y aromáticos en los combustibles líquidos son muy estrictas, en comparación con las regulaciones de la década pasada. En consecuencia las regulaciones ambientales futuras serán más estrictas que las presentes (37-51). Por ejemplo, en Estados Unidos y Europa, hasta hace unos años el contenido permitido de azufre en el diesel era no más de 500 ppm. Para este año (2006) en USA el contenido de azufre permitido en el diesel deberá reducirse tan sólo a 15 ppm y para Europa se espera que para el 2008 el diesel solamente contenga 10 ppm. Las regulaciones futuras respecto al contenido de azufre permitido en el diesel serán aún más estrictas en los próximos años. Se espera que a mediados de la siguiente década las regulaciones ambientales en Europa permitan solamente un contenido de azufre en el diesel de 5 ppm como máximo (52-54).

El reto de la moderna industria de la refinación no es simple. Por un lado están las estrictas regulaciones ambientales impuestas sobre el bajo contenido permitido de azufre en los combustibles líquidos y por otro lado está la problemática de las moléculas complejas que contienen el azufre en las fracciones del petróleo. Cada día son más pesadas y complejas.

En la actualidad hay que vencer problemas difusionales y estéricos para lograr remover el azufre contenido en las diversas moléculas que están presentes en las fracciones del petróleo, y estos problemas van en aumento debido a que las fracciones del petróleo cada vez son más pesadas y más complejas.

Por ejemplo, hace unas décadas, el azufre contenido en las fracciones ligeras del petróleo estaba básicamente presente en una gran proporción como tiofeno, alquil-tiofeno, en menor proporción como benzotiofeno, alquil-benzotiofeno, aún en menor contenido como dibenzotiofeno y en muy baja proporción como alquil-dibenzotiofeno. La dificultad para remover el azufre contenido en las moléculas mencionadas sigue el orden: tiofeno, alquil-tiofeno < benzotiofeno, alquil-benzotiofeno << Dibenzotiofeno <<< alquil-dibenzotiofeno. Esta tendencia está bien documentada. La dificultad que presentan los compuestos dibenzotiofeno y alquil-dibenzotiofeno para remover el azufre contenido en comparación con los compuestos de tiofeno y benzotiofeno, radica principalmente por el factor estérico que estos compuestos presentan.

La molécula en la que se remueve con mayor facilidad el azufre contenido es el tiofeno y las moléculas de tiofeno con grupos alquil sustituidos. En esta molécula el azufre se remueve relativamente fácil debido a que es una molécula simple y relativamente pequeña. El átomo de azufre se encuentra expuesto y puede ser adsorbido con facilidad sobre un sitio activo de HDS y entonces procede la remoción del azufre. La Figura 1 presenta la estructura del tiofeno y del 2-etil-tiofeno.



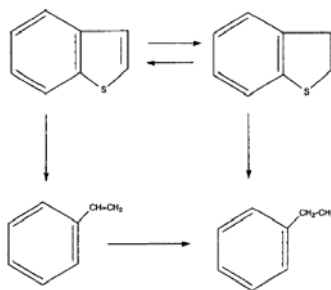
**Figura 1.** Estructura del tiofeno (izquierda) y del 2-etil-tiofeno (derecha).

Los catalizadores que comúnmente se utilizan para la remoción del azufre contenido en el tiofeno son generalmente a base de Co y Mo soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Otra molécula en la cual también se puede remover con facilidad el azufre contenido es el benzotiofeno. En esta molécula el átomo de azufre también se encuentra expuesto y este puede ser adsorbido con facilidad sobre un sitio activo de HDS y entonces procede la remoción del azufre. En las moléculas de benzotiofeno con grupos alquil sustituidos la remoción de azufre es ligeramente más compleja, pero aún no presentaba un gran reto para los catalizadores utilizados en la época. La Figura 2 presenta la estructura del benzotiofeno y del 2,4-dietil-benzotiofeno. La remoción de azufre también se da sobre catalizadores de Co y Mo soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La ruta de la HDS del tiofeno se presenta en Esquema 1. Podemos observar que la HDS de esta molécula es relativamente simple (Esquema 1)

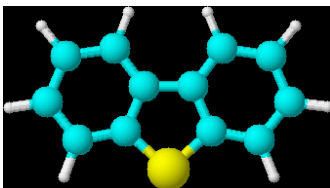


Figura 2. Estructura del benzotiofeno (izquierda) y del 2,4-dietil-benzotiofeno (derecha).



Esquema 1. Ruta de la HDS del tiofeno

Hasta hace algunos años, el reto a vencer en la industria de la refinería fue la molécula de dibenzotiofeno, que en su momento se encontraba en mayor proporción. El dibenzotiofeno es un compuesto que contiene un átomo de azufre entre dos anillos aromáticos de 6 átomos de carbono.

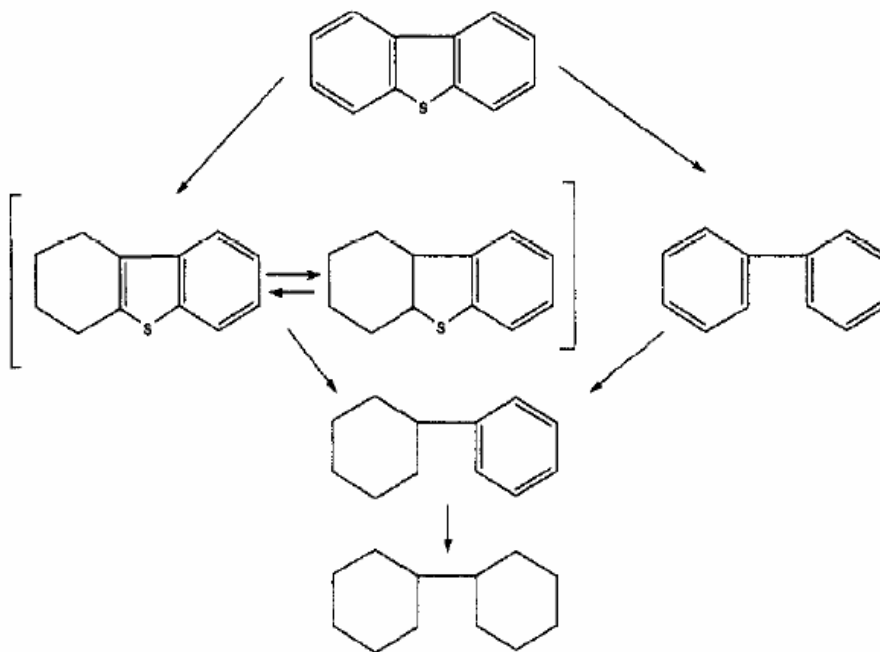


**Figura 3.** Estructura del dibenzotiofeno.

La Figura 3 presenta la estructura del dibenzotiofeno. En esta molécula ya existe un fuerte efecto estérico en comparación con el tiofeno y el benzotiofeno. La energía de adsorción de esta molécula sobre un sitio activo es mucho mayor que la energía requerida para que se adsorban las moléculas de tiofeno y benzotiofeno sobre los sitios activos. Además es de mayor tamaño comparado con las otras moléculas.

La remoción del azufre contenido en el dibenzotiofeno, por lo general, también se da sobre catalizadores de Co y Mo soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Pero a diferencia de la HDS de tiofeno y benzotiofeno, las condiciones de reacción son más drásticas, es decir, temperatura y presión de  $\text{H}_2$  más elevadas. Esta reacción es mucho más compleja que la HDS de tiofeno.

La ruta de la HDS del dibenzotiofeno se presenta en Esquema 2. En este esquema podemos observar que la HDS de esta molécula es mucho más compleja que en el caso del tiofeno, esto indica que sobre la superficie del catalizador suceden diversas reacciones en paralelo y cada una de ellas contribuye a la actividad total.



**Esquema 2.** Ruta de la HDS del dibenzotiofeno

Aunque el principal compuesto que contiene azufre es el dibenzotiofeno, en las mezclas de hidrocarburos estaban presentes las moléculas con grupos alquil sustituidos en el dibenzotiofeno. Estos compuestos, denominados alquil-dibenzotiofeno, hoy por hoy se encuentran en una gran proporción en las fracciones del petróleo y éstas van en aumento día a día. La molécula de dibenzotiofeno con grupos alquil sustituidos en las posiciones 1, 2, 3, 8, 9 ó 10 presentan impedimentos estéricos importantes en comparación con en dibenzotiofeno. Como un ejemplo, en la Figura 4 se presenta la estructura del 2-etil, 8-metil-dibenzotiofeno.



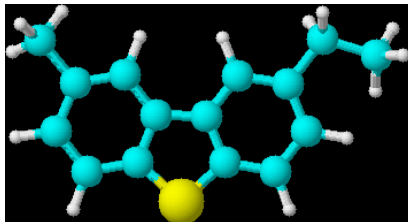


Figura 4. Estructura del 2-etil, 8-metil-dibenzotiofeno.

La energía de adsorción del 2-etil, 8-metil-dibenzotiofeno sobre un sitio activo es muy cercana a la energía de adsorción del dibenzotiofeno. Pero existe un problema espacial (ocupan más espacio) cuando se adsorbe el 2-etil, 8-metil-dibenzotiofeno en comparación con el dibenzotiofeno, y la superficie activa se cubre con menor cantidad de moléculas. Para este tipo de moléculas es necesario preparar catalizadores con una más alta área activa, es decir materiales con las especies catalíticas más dispersas. A pesar de esta necesidad la remoción del azufre contenido en este tipo de moléculas por lo general se da sobre catalizadores de Co y Mo soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Las condiciones de reacción (temperatura y presión de  $\text{H}_2$ ) son las mismas que en el caso del dibenzotiofeno.

El problema de contar con la presencia de compuestos alquil sustituidos en el dibenzotiofeno principalmente se basa cuando estos grupos alquil ocupan las posiciones 4 y 6. Como ejemplo de esto, en la Figura 5 se presenta la estructura del 2-etil, 6-metil-dibenzotiofeno y del 4,6-dimetil-dibenzotiofeno. La molécula 4,6-dimetil-dibenzotiofeno tiene un impedimento estérico mucho más grande que la molécula 2-etil, 6-metil-dibenzotiofeno. En este tipo de moléculas para que se lleve a cabo la adsorción sobre un sitio activo es muy complicada y en algunos sistemas primeramente ocurre la isomerización y/o dealquilación de los grupos alquil, con esto se reduce el factor estérico y entonces la molécula puede ser adsorbida sobre un sitio activo.

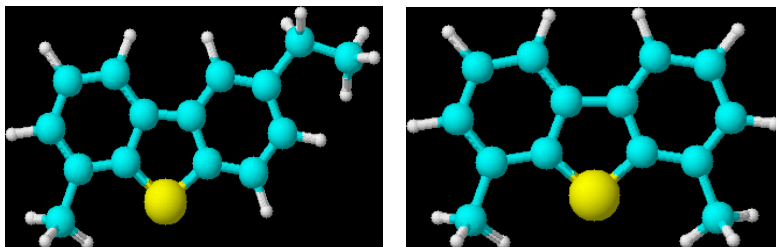
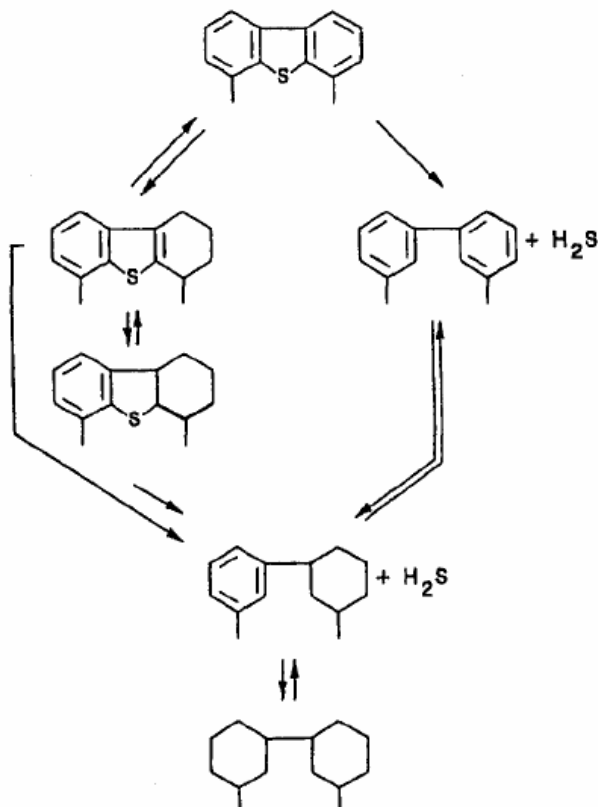


Figura 5. Estructura del 2-etil, 6-metil-dibenzotiofeno y del 4,6-dimetil-dibenzotiofeno.



Esquema 3. Ruta de la HDS del 4,6-dimetil-dibenzotiofeno.

La ruta de la HDS del 4,6-dimetil-dibenzotiofeno se presenta en Esquema 3. En este esquema podemos observar que la HDS de esta molécula es muchas veces más compleja que la HDS de dibenzotiofeno. En este esquema, aunque es simplificado (ya que no hay reacciones de isomerización ni de alquilación) nosotros podemos notar que sobre la superficie del catalizador ocurren principalmente reacciones de hidrogenación seguido de desulfurización directa. Esto indica que requiere de sitios activos que cuenten con esta habilidad.

Hoy en día, las mezclas de hidrocarburos líquidos tienen un alto contenido de azufre, y las moléculas que contienen el azufre son muy complejas (grupos alquil sustituidos en el dibenzotiofeno). La hidrosulfurización de las moléculas de alquil-dibenzotiofeno involucra reacciones de hidrogenación, isomerización y dealquilación de los grupos alquil. El reto de la industria moderna de la refinación es el desarrollo de catalizadores que posean propiedades de acidez específicas que permitan que estas reacciones se lleven a cabo. Por lo tanto, se han realizado diversos estudios para la búsqueda de nuevos catalizadores más activos para lograr una hidrosulfurización más profunda de las fracciones líquidas del petróleo. Para poder afrontar este gran reto, que tiene la industria moderna de la refinación, es necesario desarrollar materiales que posean características específicas que permitan la remoción profunda del azufre contenido en las fracciones del petróleo.

## **2.2 Hidrodesulfurización.**

M. Bhaduri y col. en 1983 (55) estudiaron el efecto de la composición sobre un catalizador a base de cobalto y molibdeno soportado sobre alúmina en la hidrodesulfurización de tiofeno en reactor por lotes a 400 °C. Los autores variaron el contenido de cobalto y molibdeno y encontraron que los catalizadores que presentaban un menor contenido de especies de cobalto en coordinación tetraédrica presentaron la menor actividad catalítica en la hidrodesulfurización.

Nan-Yu Topsøe y col. en 1993 (56) reportaron el tipo de estructuras superficiales de los catalizadores sulfurados de  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  mediante la adsorción de NO y su análisis por FTIR. Los catalizadores fueron evaluados en la hidrodesulfurización de tiofeno. Los autores tomaron como parámetro el contenido del material activo y la temperatura de calcinación. Las bandas observadas en FTIR de NO adsorbido sobre Co, Ni y Mo son muy diferentes entre ellas y la intensidad de las bandas es muy sensible a la concentración de las especies activas. Los autores encontraron que para el catalizador  $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$  el NO se adsorbe sobre átomos situados en las esquinas de estructuras de  $\text{MoS}_2$  y la cantidad adsorbida de NO refleja la dispersión de estas estructuras. En el caso de los catalizadores que contienen el promotor ( $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ ) los estudios de FTIR dan información simultánea sobre la adsorción de NO sobre el promotor y los átomos de Mo. Los autores encontraron que con el incremento en el contenido del promotor decrece la adsorción de NO sobre los átomos de Mo. Los autores llegaron a la conclusión que los átomos del promotor ocupan posiciones en el borde de la fase  $\text{MoS}_2$ . La actividad de la HDS de tiofeno no tuvo correlación ni con la cantidad total de NO adsorbido ni con la cantidad de NO adsorbido sobre los átomos de Mo. Sin embargo, todos los catalizadores presentaron una buena correlación entre la actividad de la hidrodesulfurización de tiofeno y la cantidad de NO adsorbido sobre los átomos del promotor (Co ó Ni). Según los autores, estas observaciones respaldan el modelo llamado Co-Mo-S ó Ni-Mo-S donde los autores

afirmaron que el principal papel del promotor es crear nuevos sitios con mayor actividad catalítica en la HDS en comparación con los sitios sin promotor.

F. E. Massot y col. en 1984 (**57-58**) reportaron el efecto del soporte sobre la dispersión de molibdeno en los catalizadores bifuncionales de cobalto-molibdeno. Los autores depositaron los componentes activos sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y diversas composiciones de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ , or  $\text{TiO}_2$ . Los catalizadores fueron evaluados en la hidrodesulfurización de tiofeno. Los autores encontraron que en los catalizadores calcinados de Mo soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  con bajos contenidos de  $\text{SiO}_2$  se forma una monocapa de Mo bien dispersa, mientras que a altos contenidos de  $\text{SiO}_2$  o en puro  $\text{SiO}_2$  se encontró una fase tridimensional de Mo. En los catalizadores sulfurados prácticamente fueron los mismos resultados. Estos hallazgos se interpretan desde el punto de vista del grado de interacción de la fase de Mo con el soporte. La mayor actividad catalítica fue observada en los catalizadores soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  con bajos contenidos de  $\text{SiO}_2$ . Los autores atribuyeron la mayor actividad en la hidrodesulfurización de tiofeno a vacancias de átomos de Mo de las esquinas de la fase de  $\text{MoS}_2$ .

V. I. Yerofeyev y col en 1984 (**59**) estudiaron las propiedades catalíticas y realizaron estudios de adsorción del catalizador  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoMoO}_4$  puro. El catalizador fue evaluado en la hidrodesulfurización de tiofeno. Los catalizadores calcinados han mostrado como fase principal el compuesto  $\text{CoMoO}_4$  y los autores atribuyeron la actividad catalítica a este compuesto. Los autores realizaron estudios de adsorción de  $\text{H}_2$  y tiofeno sobre el compuesto  $\text{CoMoO}_4$  sulfurado y sobre el catalizador  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  sulfurado. El hidrógeno es adsorbido y disociado sobre los catalizadores estudiados, mientras que el tiofeno solamente fue adsorbido. Los autores encontraron que la presencia de cobalto tiene un fuerte efecto sobre la disociación de hidrógeno, mientras que la presencia de molibdeno tiene un fuerte efecto sobre la adsorción de tiofeno. En el caso de  $\text{CoMo}$  soportado sobre alúmina, se encontró una mayor habilidad de adsorción de tiofeno y de la disociación de hidrógeno.

F. Delannay en 1995 **(60)** estudió catalizadores de Mo y W puros y soportados sobre alúmina mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. En los catalizadores no soportados se encontró que el Mo y el W forman cúmulos desordenados de MoS<sub>2</sub> y/ó de WS<sub>2</sub> con estructura amorfa. En el caso de los catalizadores Mo y W soportados sobre alúmina se logran especies de Mo y W completamente sulfuradas con cristales de MoS<sub>2</sub> y/ó de WS<sub>2</sub> bien formados.

A. Morales y col. en 1986 **(61)** estudiaron la influencia de los promotores Co y Ni sobre la actividad en la hidrodesulfurización de tiofeno sobre catalizadores de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los catalizadores fueron caracterizados mediante DRS-UV-vis y quimisorción de NO y su análisis por FTIR. Los autores encontraron una correlación entre la actividad de la hidrodesulfurización y la cantidad de especies Co<sup>2+</sup> o Ni<sup>2+</sup> en coordinación octaédrica. Los autores concluyeron que los resultados observados en los catalizadores oxidados indican que las especies de Co<sup>2+</sup> o Ni<sup>2+</sup> en coordinación octaédrica son posibles precursores para la formación de la fase activa responsable para la actividad en la hidrodesulfurización.

F. P. Daly y col. en 1987 **(62)** estudiaron el efecto del soporte TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sobre el catalizador soportado a base de CoMo. Los autores evaluaron el contenido de Ti y Zr sobre la actividad en la hidrodesulfurización de tiofeno a 1 atm de H<sub>2</sub> y 300 °C. Los autores encontraron que con la variación en la relación atómica de Ti/Zr el soporte presenta fuertes cambios en las propiedades físicas y químicas. Los autores reportaron que el catalizador CoMo soportado sobre el material TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Ti/Zr=50) resultó ser hasta dos veces más activo que el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (misma carga metálica), pero sufre una rápida desactivación catalítica. Los autores encontraron que la mayor actividad catalítica inicial del catalizador CoMo/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> se debe a una interacción débil de las especies de Mo con el soporte, teniendo como resultado un gran número de sitios de Mo electrónicamente insaturados y argumentaron que estos sitios son más reactivos. Además, los autores concluyeron que la desactivación catalítica también puede ser debida a la deposición de coque.

Y. Okamoto y col. en 1989 (63) estudiaron los sitios activos de sulfuro de molibdeno soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  en la hidrodesulfurización de tiofeno. Los autores encontraron que en el catalizador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  el molibdeno está presente como la fase de láminas apiladas de  $\text{MoS}_2$ , mientras que en el catalizador  $\text{Mo}/\text{TiO}_2$  el Mo se encuentra en su totalidad como  $\text{MoS}_2$  sin un arreglo preferencial. Los autores reportaron que el catalizador  $\text{Mo}/\text{TiO}_2$  presentó una mayor actividad catalítica, pero también presentó una desactivación catalítica.

P. J. Mangnus y col. en 1990 (64) reportaron la influencia de fosfatos sobre la estructura y actividad catalítica del catalizador  $\text{CoMo}$  sulfurado soportado sobre carbón en la hidrodesulfurización de tiofeno (presión atmosférica y  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ). Los autores encontraron que la presencia de fosfatos tiene una fuerte influencia sobre la estructura y la sulfuración de las especies oxidadas de Co y Mo. Se encontró que la adición de fosfatos a este catalizador resulta en la formación de especies de  $\text{Co-PO}_4$  que comparada con otras especies de Co es relativamente difícil de sulfurar. La sulfuración de especies de Mo apenas y se afecta por la presencia de fosfatos. A periodos cortos de sulfuración a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (1.5 h) los autores encontraron una gran cantidad de especies de  $\text{Co-PO}_4$ , mientras que a periodos largos de sulfuración a la misma temperatura (3 o más h) los autores encontraron como especie mayoritaria a la fase  $\text{Co}_2\text{P}$ . Los autores reportaron actividades catalíticas más elevadas en los materiales que tenían presencia de especies de  $\text{Co}_2\text{P}$ .

J. C. Duchet y col. en 1991 (65) estudiaron las propiedades catalíticas de los sulfuros de Ni y Mo soportados sobre zirconio en la hidrodesulfurización de tiofeno a 1 atm y  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Los resultados arrojaron que la actividad catalítica del catalizador  $\text{Mo}/\text{ZrO}_2$  es dos veces más activo que el catalizador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con la misma carga metálica de Mo. La adición de níquel provocó un efecto de promoción, sin embargo, este efecto fue mucho menor en comparación cuando es soportado sobre alúmina (misma carga metálica). Además observaron que el uso del zirconio induce la HDS de tiofeno *vía* hidrogenación. Los autores han atribuido este efecto a que los iones del promotor interactúan con el  $\text{MoS}_2$  y con el

soporte. Los autores concluyeron que el soporte  $ZrO_2$  tiene un efecto de hidrogenación varias veces más que el soporte  $Al_2O_3$ .

J. Ramírez y col. en 1993 (66) estudiaron el efecto del contenido de  $TiO_2$  sobre la actividad catalítica de  $Mo/Al_2O_3$  en la hidrodesulfurización de tiofeno a presión atmosférica y  $320\text{ }^\circ\text{C}$ . El contenido de  $TiO_2$  fue variado de entre 0 a 100 %. Los autores reportaron que en los materiales con un contenido de  $TiO_2$  prevalecen principalmente sitios ácidos de Lewis y el número de estos sitios incrementa severamente con el contenido de  $TiO_2$ . Sus resultados de HRTEM mostraron que con el aumento en el contenido de  $TiO_2$  aumenta considerablemente la dispersión de  $MoS_2$ . También, los autores observaron que la actividad catalítica en la hidrodesulfurización de tiofeno incrementa considerablemente en la presencia de altos contenidos de  $TiO_2$  en los soportes mixtos. Los autores encontraron una correlación entre la acidez superficial de los soportes con el grado de dispersión y con la actividad catalítica.

D. Gulková y col. en 1994 (67) estudiaron un nuevo soporte de  $Ce-SiO_2$  para la preparación de catalizadores sulfurados de  $NiMo(P)$ . Los catalizadores fueron evaluados en la hidrodesulfurización de tiofeno en paralelo con la hidrodesnitrogenación de piridina (1 atm de presión y  $340\text{ }^\circ\text{C}$ ) y fueron comparados con un catalizador industrial de  $NiMoP/Al_2O_3$ . Los catalizadores  $NiMo(P)/Ce-SiO_2$  presentaron actividades de HDS y de HDN 1.5 veces más elevada en comparación con el catalizador industrial. Además este catalizador posee la mayor selectividad en la relación HDN/HDS, en comparación con el catalizador industrial. Los autores atribuyeron esta propiedad a las propiedades específicas del soporte y del fósforo. Los autores encontraron que la presencia de fósforo facilitó la reacción entre el Mo y los grupos OH superficiales, y además el alto consumo de los grupos OH fue relacionado con el incremento en la actividad catalítica del catalizador  $NiMoP$ , los autores supusieron que esta observación está correlacionada con la dispersión de las especies de Mo.

Deuk Ki Lee y col. en 1996 (68) estudiaron el efecto promocional de la incorporación de W al catalizador de  $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ . Los autores variaron el contenido de W y prepararon dos



series de catalizadores variando el orden de impregnación del Co y W sobre el catalizador Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los catalizadores fueron evaluados en la hidrodesulfurización de tiofeno a presión atm y 340 °C. Los autores encontraron un aumento considerable a bajos contenidos de tungsteno, sin embargo a contenidos altos de W la actividad decreció con el aumento en el contenido de W. El máximo efecto del W ocurrió a bajos contenidos de éste; correspondiente a una relación atómica de 0.025 W/(W + Mo). En general los catalizadores de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnados por W presentaron mayor actividad catalítica. Los autores encontraron una correlación entre la dispersión medida por la quimisorción de O<sub>2</sub> sobre los materiales sulfurados y la actividad catalítica.

Kondam Madhusudan Reddy y col. en 1998 (69) utilizaron el soporte MCM-41 para la preparación de catalizadores a base de CoMo para la hidrodesulfurización de residuos de petróleo a 450°C y 6.9 MPa de H<sub>2</sub>. Los autores incorporaron Al en el soporte MCM-41 para tener una proporción molar de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aproximadamente de 41. Los autores compararon el catalizador CoMo/MCM-41 (relación molar de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 41) con un catalizador industrial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados indicaron que el catalizador CoMo/MCM-41 tiene una alta actividad catalítica en la remoción de azufre de los residuos del petróleo, pero no es bueno en comparación con el catalizador industrial. Los autores argumentaron que aparentemente el tamaño de poro de 28 Å que presentó el catalizador CoMo/MCM-41 no es lo suficientemente grande para convertir moléculas grandes como asfáltenos que están presentes en los residuos del petróleo.

Dien Li y col. en 1999 (70) estudiaron el efecto del soporte mixto de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-USY Zeolita sobre la estructura y actividad catalítica de los sulfuros de Ni, Mo y NiMo soportados en las reacciones de hidrocrackeo e hidrodesulfurización de difenilmetano y dibenzotiofeno, respectivamente. Se encontró que el Ni fue distribuido uniformemente sobre la superficie del soporte, sin embargo, se observó que en el soporte mixto el Mo preferentemente se adsorbió sobre el óxido de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y no sobre la zeolita utilizada. El catalizador NiMo/ $\gamma$ -

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -USY (5 % mol de NiO y  $\text{MoO}_3$ ) manifestó la mayor actividad catalítica en ambas reacciones (HC y HDS) en comparación con un catalizador NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5 % mol de NiO y  $\text{MoO}_3$ ). Los autores atribuyeron la máxima actividad observada a que en el catalizador NiMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -USY existe una mayor dispersión de las especies de Ni y Mo, y además estas especies presentaron mayor grado de sulfuración. La optimización del catalizador NiMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -USY fue con una relación de  $\text{NiO}/(\text{NiO}+\text{MoO}_3)=0.4$  (5 % mol de  $\text{MoO}_3$  en el catalizador). Los autores concluyeron que los catalizadores preparados sobre  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -USY son 1.5 veces más activos que los mismos catalizadores soportados sobre  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Jorge Ramírez y col. en 2000 (71) estudiaron el efecto de la incorporación de varios contenidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al material MCM-41 sobre la actividad catalítica del catalizador a base de CoMo en la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno. Los autores encontraron que los catalizadores de CoMo soportados sobre el material mixto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MCM-41 son más activos que los mismos catalizadores soportados sobre el material  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro. Los autores encontraron que la interacción de las fases Co y Mo con el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MCM-41 es menor que en el caso del soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La causa de la disminución en interacción de las especies Co y Mo soportadas fue atribuida a la presencia de grandes cantidades de especies poliméricas de Mo formadas sobre los soportes mixtos y a la disminución de especies de Co en coordinación tetraédrica que se encuentran como  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Los autores reportaron que no todo el Co presente en los catalizadores CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MCM-41 son completamente sulfuradas y por lo tanto no pueden contribuir en la formación de la fase activa de Co-Mo-S.

T. Chiranjeevi y col. en 2001 (34) usaron los materiales HMS, Al-HMS y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  para la preparación de catalizadores a base de W, CoW y NiW, variando el contenido de W de 10 a 25% en peso y la concentración del promotor ( Co o Ni ) fue de 3% en peso. Además estudiaron el efecto del promotor sobre los catalizadores con un contenido de W del 21% en peso. Los catalizadores fueron evaluados en la hidrodesulfurización de tiofeno y en la hidrogenación de ciclohexano. Los catalizadores soportados sobre los materiales HMS y Al-

HMS mostraron una más alta actividad catalítica en comparación con los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

T. Chiranjeevi y col. en 2002 (35) usaron nuevamente los materiales HMS, Al-HMS y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soportes de los catalizadores de Mo, CoMo y NiMo, estos catalizadores fueron evaluados en las mismas reacciones. La concentración del promotor fue de 3% en peso de Co ó Ni. En este caso el efecto promocional fue estudiado sobre los catalizadores con un contenido de Mo del 10% en peso. Encontraron que el catalizador CoMo/Al-HMS (10% en peso de Mo y 3 % en peso de Co) manifestó la más alta actividad catalítica en la HDS de tiofeno, mientras que el catalizador NiMo/Al-HMS (10% en peso de Mo y 3 % en peso de Ni) manifestó la más alta actividad catalítica en la hidrogenación de ciclohexano.

T. Klimova y col. en el 2004 (72) estudiaron el catalizador NiMo soportado sobre el material SBA-16 modificado con alúmina. Los autores estudiaron el efecto de aluminación sobre la hidrodesulfurización del 4,6-DMDBT en reactor por lotes. Los autores encontraron que las propiedades del material Al-SBA-16 depende fuertemente del precursor de Al utilizado y del método seleccionado para la incorporación de éste dentro de la estructura del material SBA-16. Los autores encontraron que la aluminación después de la síntesis del material SBA-16 con los precursores AlCl<sub>3</sub> o Al(i-PrO)<sub>3</sub> presenta mejores ventajas en comparación con el precursor NaAlO<sub>2</sub> o la aluminación directa durante la síntesis. Tales ventajas son: 1) un buen control del contenido de Al en la muestra, 2) no afecta fuertemente la mesoestructura del material SBA-Al, 3) creación de sitios ácidos de Brønsted y 4) una mayor dispersión de las especies de Ni y Mo soportadas. Los catalizadores NiMo soportados sobre el material Al-SBA-16 (SBA-16 aluminizado con AlCl<sub>3</sub> o Al(i-PrO)<sub>3</sub> después de la síntesis) presentaron una más alta actividad catalítica en la hidrodesulfurización de 4,6-DMDBT. Los autores han atribuido la mayor actividad catalítica a una mejor dispersión de las especies activas, a la presencia de sitios insaturados de la fase activa NiMoS y a la presencia de sitios ácidos de Brønsted en el soporte.

E. Altamirano y col. en 2005 (73) estudiaron el efecto del contenido de galio en los catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno y del 4,6-dimetil-dibenzotiofeno. El catalizador NiMo fue soportado sobre el material Ga–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado. Los resultados encontrados mostraron que la presencia de Ga no afecta las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados. Los autores encontraron que las propiedades estructurales de las especies de NiMo soportadas dependen de la cantidad de galio. Los resultados de actividad catalítica mostraron que a cargas de galio mayor a 1.2 % peso las muestras tienen una actividad catalítica más alta en la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno y del 4,6-dimetil-dibenzotiofeno, en comparación con el catalizador libre de galio.

J. R. Grzechowiak y col. en 2006 (74) estudiaron la influencia del soporte MCM-41 sobre las propiedades estructurales y catalíticas de NiMo en la HDS de DBT. Los autores observaron que la presencia del material MCM-41 tiene un efecto sobre la reducibilidad de las especies de Mo soportadas, provocando una disminución en la temperatura de reducción de estas especies, en comparación con los mismos catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados de HDS del DBT mostraron que los catalizadores de NiMo soportados sobre el material MCM-41 fueron menos eficientes en la HDS de DBT en comparación con los catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/TiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los autores encontraron que la HDS de DBT sobre el catalizador NiMo/MCM-41 ocurre principalmente *vía* DDS, mientras que en los catalizadores de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/TiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observó que la HDS del DBT también procede *vía* HYD.

Como hemos visto hasta aquí, la introducción de iones metálicos tales como; Al, Ti, Zr, etc., en los materiales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y zeolitas provocan cambios en la morfología, estructura, orientación e interacción de las especies soportadas, grado de sulfuración, todas estas se reflejan en las propiedades electrónicas específicas de los materiales y de aquí sobre la actividad catalítica.

En el presente trabajo, se propuso estudiar el efecto del contenido de Ti en el material HMS sobre las propiedades físico-químicas de las especies de Co y Mo soportadas y sobre la actividad catalítica. Numerosas investigaciones han mostrado que los catalizadores a base de Co y Mo soportados sobre  $\text{TiO}_2$  presentan altas conversiones en reacciones de hidrodesulfurización. Es bien conocido que la presencia de  $\text{TiO}_2$  tiene un fuerte efecto sobre la morfología, orientación y propiedades electrónicas específicas de las especies de  $\text{MoS}_2$  soportadas (66, 75-83). Entonces, es de esperar, que la presencia de titanio en el material HMS mejore las propiedades catalíticas de las especies de Mo y Co soportadas, formando sitios más activos para reacciones de HDS.

### **3. OBJETIVOS**

- Síntesis de los materiales mesoporos HMS y Ti-HMS por el método Sol-Gel.
- Preparación de los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS por el método de impregnación por llenado de poro del soporte.
- Caracterización físico-química de los soportes y catalizadores sintetizados mediante diversos métodos para la caracterización de sólidos, con la finalidad de establecer la naturaleza química y física de las especies soportadas.
- Evaluación de las propiedades catalíticas de los catalizadores sintetizados en la reacción de hidrodesulfurización usando las moléculas modelo de dibenzotiofeno (DBT) y 4-etil, 6-metil-dibenzotiofeno (4E6MDBT).
- Establecer una relación funcional entre la estructura, composición, y naturaleza físico-química de las fases activas con el grado de dispersión y las propiedades catalíticas, con el propósito de profundizar sobre el conocimiento del o de los sitios activos presentes.

#### **4. APORTE CIENTÍFICO DEL TRABAJO.**

Los conocimientos fundamentales obtenidos en este estudio podrán ser utilizados en la creación de bases científicas para la preparación de catalizadores no convencionales para el proceso de hidrodesulfurización.

## **5.- EXPERIMENTAL.**

### ***5.1 Síntesis de los soportes HMS y Ti-HMS.***

En el presente estudio los soportes HMS y Ti-HMS fueron sintetizados usando un surfactante neutral dodecilamina ( $C_{12}H_{25}NH_2$ , Aldrich 98%) como agente director de la estructura. La síntesis del HMS fue propuesta por primera vez por Tanev y Pinnavaia (**31, 84**). El ensamble de estos materiales se basa en la interacción *vía* hidrógeno-hidrógeno entre un surfactante neutral del tipo amínico ( $S^0$ ) y un precursor inorgánico neutral ( $I^0$ ). Los materiales Ti-HMS fueron sintetizados siguiendo un procedimiento similar al que fue descrito por Gotier y Tuel (**85**) usando también dodecilamina como agente director de la estructura.

En este trabajo, se adicionó mesitileno ( $C_9H_{12}$ , Aldrich 98%), que actuará como agente de hinchamiento, propuesto por primera vez por Kresge y colaboradores (**29**), generando un incremento en el diámetro del poro. El material Ti-HMS fue sintetizado con relaciones molares de Si/Ti iguales a 20, 40 y 80.

Los productos de la reacción, fueron filtrados, posteriormente lavados con agua destilada, y secados a temperatura ambiente por 24 horas. Después se realizó un secado en aire a 378 K por dos horas. Posteriormente las muestras fueron calcinadas a 823 K durante 3.5 horas en aire, con una rampa de calentamiento de 2.5 K/min.

### ***5.2 Preparación de los catalizadores.***

Todos los catalizadores fueron preparados por impregnación sucesiva usando el método del llenado de poro. Este método fue seleccionado por ser un método convencional para la



preparación de catalizadores soportados a partir de las sales que contienen los metales precursores.

El molibdeno se introdujo primeramente mediante una solución acuosa de heptamolibdato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, Aldrich 99%), conteniendo la concentración necesaria para una carga del 9% en peso de molibdeno. Las muestras obtenidas después de la impregnación se secaron a temperatura ambiente durante 18 horas, siguiendo un secado a 378 K durante 2 horas.

Posteriormente, las muestras se calcinaron a 773 K durante 4.5 horas, alcanzando esta temperatura en 3.5 horas. Entonces se añadió la solución con la concentración correspondiente al nitrato de cobalto (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Aldrich 98 %).

Las muestras se secaron a temperatura ambiente durante 18 horas seguido de un secado a 378 K durante 2 horas, posteriormente las muestras se calcinaron a 773 K por 4.5 horas, alcanzando esta temperatura en 3.5 horas. La composición química nominal de los catalizadores se presenta en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Composición química nominal de los catalizadores a estudiar.

<b>Material</b>	<b>% peso de Co</b>	<b>% peso de Mo</b>	<b>% peso de TiO<sub>2</sub></b>
CoMo/HMS	3.0	9.0	-
CoMo/Ti-HMS-80	3.0	9.0	1.4
CoMo/Ti-HMS-40	3.0	9.0	2.7
CoMo/Ti-HMS-20	3.0	9.0	5.3
Industrial-CoMo 1	3.9	12	-
Industrial-CoMo 2	3.8	14.2	-

### ***5.3 Métodos empleados en la caracterización de los soportes y catalizadores.***

#### ***5.3.1 Isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno.***

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se determinaron en un equipo de marca Micromeritics modelo ASAP 2000. Antes de las mediciones, las muestras se desgacificaron a 543 K en vacío durante 5 horas. El volumen de nitrógeno adsorbido se normalizó a temperatura y presión estándar. El área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) se calculó por la ecuación de B. E. T. en el rango de presiones relativas de  $0.05 < P/P^0 < 0.30$ . El diámetro promedio de poro se calculó aplicando el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). El volumen de poro acumulado se obtuvo de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la presión relativa igual a 0.99 ( $P/P^0 = 0.99$ ).

#### ***5.3.2 Difracción de Rayos-X (DRX).***

Las mediciones de rayos-X se realizaron en un difractómetro de marca Rigaku, modelo 2000, usando radiación monocromática de  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda=0.1541$  nm). Los difractogramas se obtuvieron en el intervalo de  $0.5\text{-}80^\circ$  con un paso de  $0.01^\circ$ .

#### ***5.3.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa en el Rango de UV-vis (DRS UV-vis).***

Los espectros de reflectancia difusa en el rango de UV-vis de los soportes y catalizadores en su forma oxidada se obtuvieron usando un espectrofotómetro Cary  $S_E$  con un diseño especial del sistema de reflectancia difusa (Harrick) en el cual se pueden realizar estudios in situ. Todos los espectros se midieron después de calentar las muestras a 523 K con un flujo de helio durante 1 h. En el caso de los catalizadores se restó el espectro del soporte correspondiente.

#### **5.3.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).**

Los espectros fotoelectrónicos de Rayos-X de los soportes y de los catalizadores calcinados, sulfurados y usados se obtuvieron con la finalidad de estudiar el efecto de la incorporación de iones de Ti sobre la dispersión y el grado de sulfuración de las especies soportadas. Se utilizó un espectrofotómetro VG Escalab 200R equipado con un analizador de electrones hemisférico con una fuente de emisión de Rayos-X de Mg K $\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  eV). Las muestras primero se colocaron en un contenedor de cobre y se montaron sobre el porta muestras dentro de la cámara de pretratamiento del espectrofotómetro y entonces se desgacificaron a 403 K durante 1 h antes del traslado a la cámara de análisis. Los catalizadores recién sulfurados y usados se recolectaron en atmósfera inerte en i-octano con la finalidad de evitar la exposición al aire y entonces fueron introducidos a la cámara de preparación.

Todos los soportes y catalizadores primeramente se desgacificaron a  $10^{-5}$  mbar, posteriormente se transfirieron a la cámara de análisis, la presión residual durante la adquisición de los datos fue de  $7 \times 10^{-9}$  mbar. Para la obtención de las energías de ligadura (BE) se usó como referencia el pico de C 1s (284.9 eV).

#### **5.3.5 Resonancia Magnética Nuclear (NMR).**

Los espectros de NMR se obtuvieron en un espectrofotómetro marca Bruker AV 400 WB. Las muestras en forma de polvo fueron secadas a 250 °C durante 3 h, entonces fueron cargadas en una celda multinuclear (BL4 X/Y/1H 4-mm). Las mediciones se realizaron a 5 kHz según el siguiente protocolo: pulso de  $\pi/2$ ; 7  $\mu$ s; tiempo de contacto 2 ms; 1700 barridos. Se utilizó una referencia interna del espectrómetro para calcular los cambios en las resonancias.

En el caso de las mediciones de protón, las muestras se secaron a 250 °C durante 3 horas, recolectadas en una celda para NMR y posteriormente se desgacificaron a un vacío de  $10^{-4}$  mbar.

### ***5.3.6 Estudio de FTIR de las vibraciones de la red.***

Los espectros de FTIR de las vibraciones de la red se obtuvieron en un espectrofotómetro de IR marca Nicolet 510 en el rango de  $1600-400\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Se utilizó el software OMNIC para procesar los datos. Las pastillas de las muestras se prepararon diluyendo 2 mg de la muestra en 140 mg de KBr y prensadas en un dado evacuable marca Bruker con  $7 \times 10^3\text{ Kg cm}^{-1}$ . Los espectros se obtuvieron con 100 barridos usando un espectro de referencia de KBr.

### ***5.3.7. Espectroscopia de Reflectancia Difusa de IR en el rango de los grupos OH (DRIFTS-OH)***

Los espectros DRIFT se obtuvieron en un espectrofotómetro de FTIR Nicolet 510, usando un sistema de integración marca Harrick y una celda de atmósfera controlada Harrick HVC-DRP para tratamientos in-situ y alta temperatura. Se utilizó el software OMNIC para procesar los datos. Los espectros se obtuvieron con 500 barridos usando un espectro de referencia de KBr.

Se colocaron 30 mg de la muestra dentro del portamuestra de la celda. Las muestras se calentaron a 300 °C en un flujo de He durante 30 min, después se deja que la muestra llegue a temperatura ambiente manteniendo el flujo de He y se recolecta el espectro con una resolución de  $4\text{cm}^{-1}$ .

### **5.3.8 Espectroscopia Micro-Raman**

Los espectros de Micro-Raman fueron obtenidos a temperatura ambiente en un equipo comercial de micro-Raman (modelo Dilor, Labram) con un láser de He-Ne de 20 mW de potencia que emite un haz con longitud de onda de 632.8 nm; se utilizó un filtro holográfico notch hecho por Kaiser Optical Systems, Inc. (modelo superNotch-Plus) y un detector CCD. Además se utilizó un control computarizado XY con una resolución espacial de 0.1  $\mu\text{m}$  y un microscopio co-focal con objetos de 10, 50 y 100 X, que nos permitió obtener resoluciones espaciales de aproximadamente 10, 2 y 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

### **5.3.9 Espectroscopia de FTIR de NO adsorbido sobre los catalizadores calcinados y sulfurados.**

Los espectros de FTIR de la quimisorción de NO fueron recolectados en un espectrofotómetro de IR marca Nicolet 5ZDX en el rango de 2000-400  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 100 barridos. Las muestras de los catalizadores en forma de obleas tienen una densidad de 12  $\text{mg cm}^{-2}$  de la muestra pura (autosoportadas) y fueron obtenidas a una presión de  $7 \times 10^3 \text{ kg cm}^{-2}$ . En el caso del análisis de las muestras sulfuradas, las tabletas fueron tratadas in-situ en una celda especial para IR en modo de transmitancia con atmósfera controlada y que permite tratamientos in-situ. Las tabletas fueron tratadas con una mezcla al 10% de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  durante 4 h a 400  $^\circ\text{C}$ , alcanzando esta temperatura en 2.5 h, entonces las muestras fueron desgasificadas a 350  $^\circ\text{C}$  por una hora y se recolectó el espectro IR. Una vez desgasificadas, éstas fueron expuestas a 20 mbar de NO durante 5 min y se tomó el espectro vibracional de NO adsorbido en modo de transmisión. En el caso de las muestras en el estado calcinado (sin tratamiento de sulfuración) las muestras fueron desgasificadas a 500  $^\circ\text{C}$  por una hora y se recolectó el espectro IR. Una vez desgasificadas, éstas fueron expuestas a 20 mbar de NO durante 5 min y se tomó el espectro vibracional de NO adsorbido en modo de transmisión. En ambos casos, calcinado y sulfurado, el espectro

de IR neto de NO adsorbido fue obtenido por la resta de la muestra desgasificada al espectro de NO adsorbido.

### ***5.3.10 Espectroscopia de Reflectancia Difusa de IR de NH<sub>3</sub> adsorbido.***

Los espectros DRIFT de NH<sub>3</sub> adsorbido fueron obtenidos en un espectrofotómetro de FTIR Nicolet 510, usando un sistema de integración marca Harrick y una celda de atmósfera controlada Harrick HVC-DRP para tratamientos in-situ y alta temperatura. Se utilizó el software OMNIC para procesar los datos. Los espectros fueron obtenidos con 500 barridos usando un espectro de referencia de KBr.

Se colocaron 30 mg de la muestra dentro del portamuestra de la celda. Las muestras fueron calentadas a 350 °C en un flujo de He durante 30 min llegando esta temperatura en 2.5 h, después se deja que la muestra llegue a temperatura ambiente manteniendo el flujo de He. Entonces se cambió a un flujo de NH<sub>3</sub> (900 ppm NH<sub>3</sub>-He) durante 30 min a temperatura y presión ambiente.

### ***5.3.11 Espectroscopia de FTIR de Piridina adsorbida sobre los catalizadores sulfurados.***

Los espectros de FTIR de la quimisorción de piridina fueron recolectados en un espectrofotómetro de IR marca Nicolet 5ZDX en el intervalo de 2000-400 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y 100 barridos. Las muestras de los catalizadores en forma de obleas autosoportadas tienen una densidad de 12 mg cm<sup>-2</sup> de la muestra pura y fueron obtenidas a una presión de  $7 \times 10^3$  kg cm<sup>-2</sup>. En el caso del análisis de las muestras sulfuradas, las muestras fueron tratadas in-situ en una celda especial para IR en modo de transmitancia con atmósfera controlada y que permite tratamientos in-situ. La tabletas fueron fueron tratadas con una mezcla al 10% de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> durante 4 h a 400 °C. Enseguida las muestras fueron desgasificadas a 250 °C y posteriormente fueron expuestas a 2 Torr de piridina. El espectro

IR de la piridina adsorbida fue tomado después de realizar la evacuación de la piridina fisisorbida ( $10^{-5}$  Torr) a 120 °C durante 30 min.

### ***5.3.12 Evaluación de la actividad catalítica de las muestras..***

#### ***5.3.12.1 Evaluación de la actividad catalítica en la HDS de DBT.***

Los catalizadores fueron sulfurados en un reactor de vidrio en forma de U. Primeramente la muestra fue calentada a 150 °C en un flujo de N<sub>2</sub> y entonces se cambió a la mezcla de sulfuración (H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S con 10 vol% de H<sub>2</sub>S) con un flujo de 60 ml/min y se incrementó la temperatura a 400 °C, alcanzando esta temperatura en 2.5 h. El tratamiento de sulfuración fue durante 2 h. Cuando el sistema alcanzó la temperatura de 150 °C se cambió nuevamente de la mezcla de sulfuración a un flujo de N<sub>2</sub>. Entonces las muestras fueron colectadas a temperatura ambiente en atmósfera de Ar y posteriormente la muestra fue transferida al reactor sin que ésta tenga contacto con el aire.

La actividad catalítica en la reacción de la HDS de DBT fue realizada en un reactor por lotes marca Parr. El reactor fue cargado con 0.2 g de catalizador sulfurado y 0.3 g de DBT disuelto en 100 ml de n-hexadecano. El reactor fue adicionalmente purgado con nitrógeno para eliminar las trazas de oxígeno. La reacción se realizó durante 8 horas a 320 °C bajo una presión de hidrógeno de 5.5 MPa. El reactor alcanzó los 320 °C en 35 min.

Los productos de reacción fueron analizados por CG en un equipo de la marca Perkin-Elmer XL usando una columna capilar de 30 m de longitud de la marca Altech econo. El balance de masa en todos los experimentos fue en el intervalo de 99.5-99.8 %.

Se tomó el grado de conversión del DBT como medida de la actividad catalítica. Para comparación se ha incluido la actividad catalítica de un catalizador industrial (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

y que también fue evaluado bajo las mismas condiciones que fueron usados para las muestras preparadas por nosotros.

### ***5.3.12.2 Evaluación de la actividad catalítica en la HDS de 4E6MDBT.***

La hidrodesulfurización del 4E6MDBT en la fase-gas fue realizada en un reactor catalítico de flujo (escala laboratorio) de alta presión de acero inoxidable con lecho fijo. El reactante 4E6MDBT fue diluido en decalina para obtener una solución con una concentración del 0.2 % en peso. La solución preparada de 4E6MDBT fue inyectada dentro del reactor por una bomba de alta presión (HPLC Knauer) con un flujo de 0.25 mL min<sup>-1</sup> y con un flujo de 60 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> puro. La reacción fue llevada a cabo a 325 °C y a una presión total de 5 MPa, usando un flujo de H<sub>2</sub> con una velocidad de 7 L (STP) h<sup>-1</sup> y WHSV = 46.4 h<sup>-1</sup>.

Para las mediciones de la actividad, se tomaron 0.25 g de catalizador y éste se diluyó con 5 g de SiC. Se utilizó un catalizador comercial para la hidrodesulfurización a base de CoMo soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como referencia (AKZO KF-752; 3.8 % peso Co; 14.2 % peso Mo). Antes de la activación de los catalizadores mediante una sulfuración directa, los catalizadores fueron secados bajo N<sub>2</sub> con un flujo de 100 mL min<sup>-1</sup> a una temperatura de 150 °C durante 30 min. Posteriormente al secado, todos los catalizadores fueron sulfurados in-situ a presión atmosférica pasando a través de las muestras un flujo de 60 mL min<sup>-1</sup> de una mezcla de H<sub>2</sub>S:H<sub>2</sub> al 10 % vol de H<sub>2</sub>S durante 4 h (isotérmico a 400 °C). Después de la sulfuración, los catalizadores fueron purgados haciendo pasar un flujo de 100 mL min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub> libre de humedad y de O<sub>2</sub> a una temperatura de 400 °C durante 30 min, después se cambia el flujo de N<sub>2</sub> de 100 a 3 mL min<sup>-1</sup>. Antes de realizar el experimento, se incrementó la presión con N<sub>2</sub> hasta 5 MPa y el lecho catalítico se calentó a la temperatura de reacción. Debido al alto punto de ebullición del reactante y el solvente, no fue conveniente realizar análisis cromatográficos de los productos de reacción en línea. Consecuentemente, los efluentes de la reacción fueron condensados, y las muestras líquidas fueron colectadas periódicamente (cada 30 min) y analizadas por



cromatografía de gas-líquido en un equipo marca Varian chromatograph modelo Star 3400 CX usando un detector de ionización de flama (FID) y una columna de 30 m x 0.53 mm DB<sup>-1</sup> (100% metil-polisiloxano como fase estacionaria, marca J&W Scientific).

### ***5.3.13 Análisis Termogravimétrico (TGA)***

La cantidad de coque depositado sobre los catalizadores usados en la HDS de 4E6MDBT fue determinada con un equipo termogravimétrico TGA/SDTA851<sup>e</sup> (Mettler Toledo), midiendo el cambio en el peso de los catalizadores durante la oxidación. La temperatura final del experimento fue de 1073 K con una velocidad de calentamiento de 10 K min<sup>-1</sup> y un flujo de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> con un 20% de O<sub>2</sub>.

## 6.- RESULTADOS Y DISCUSION

### 6.1 Caracterización físico-química de los soportes HMS y Ti(x)-HMS con un contenido de titanio variable.

#### 6.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno

La adsorción física de nitrógeno es una técnica que se utiliza para determinar las propiedades texturales de los materiales porosos. Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a los soportes HMS y Ti(x)-HMS son mostradas en la Figura 7. Los parámetros morfológicos de los materiales mesoporosos, tal como el área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), el volumen acumulado de poro ( $V_p$ ), el diámetro promedio de poro, el parámetro de celda unitaria y el espesor de pared de los soportes HMS y Ti(x)-HMS se presentan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Propiedades texturales de los soportes HMS y Ti(x)-HMS.

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Diámetro promedio de poro (nm)	Volumen promedio de poro ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$d_{100}$ (nm) <sup>a</sup>	$a_0$ (nm) <sup>b</sup>	Espesor de pared (nm) <sup>c</sup>
HMS	990	3.1	1.32	6.48	7.49	4.39
Ti-HMS-80	975	3.3	1.32	6.52	7.6	4.3
Ti-HMS-40	961	3.4	1.74	6.65	7.67	4.27
Ti-HMS-20	952	3.6	1.37	6.71	7.7	4.1

<sup>a</sup> El espacio  $d$  fue calculado de los difractogramas.

<sup>b</sup> El parámetro de celda unitaria  $a_0$  fue calculado por la ecuación  $(2d_{100})/(\sqrt{3})$

<sup>c</sup> El espesor de la pared fue obtenido por la resta del tamaño del poro al parámetro de celda unitario.

El soporte libre de titanio presenta la mayor área superficial específica ( $990 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ), en comparación con los soportes con un contenido de titanio. El área superficial específica decrece gradualmente con el contenido de titanio en el siguiente orden: HMS > Ti-HMS-80 > Ti-HMS-40 > Ti-HMS-20. Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno que

presentan los soportes HMS y Ti(x)-HMS tienen la forma de la isoterma tipo IV según la clasificación de la IUPAC (86), y presenta un fuerte cambio en la pendiente a presiones relativas intermedias.

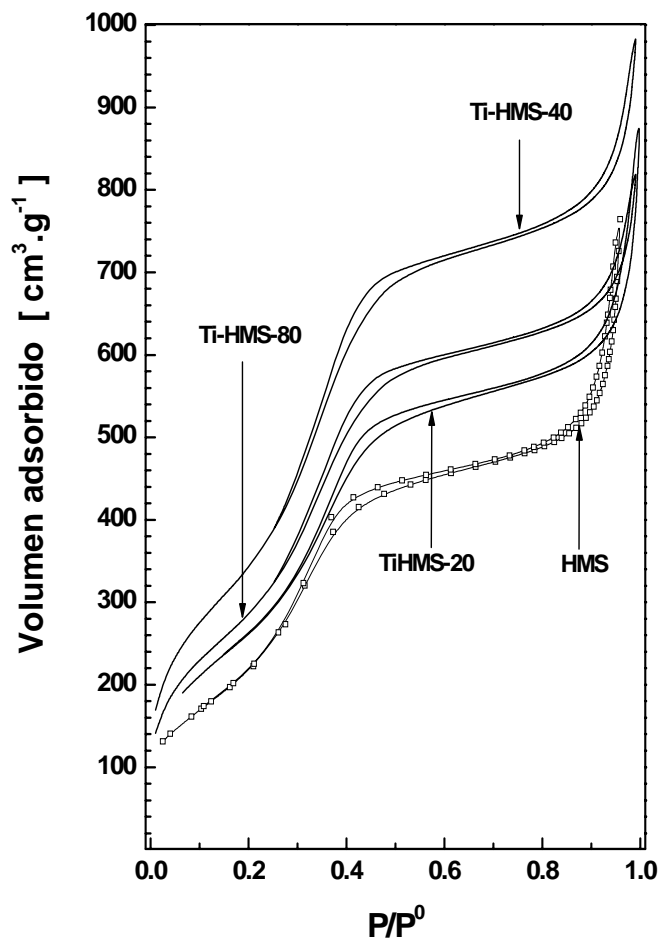


Figura 7. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a los soportes HMS y Ti(x)-HMS.

El tipo de histéresis que presentan estos materiales es del tipo H1, la presencia de este tipo de histéresis indica la presencia de una textura mesoporosa de poros cilíndricos (85). Estas isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno son similares a las isotermas que han reportado otros autores para este tipo de materiales (86, 87). Comúnmente, en este tipo de isotermas, se pueden identificar tres etapas bien definidas, (i) un aumento lento en la captación de nitrógeno a bajas presiones relativas, que corresponde a una monocapa y/o multicapa de nitrógeno adsorbido sobre las paredes del poro, (ii) un cambio brusco en la pendiente a presiones relativas intermedias, que es un indicativo de la condensación capilar en mesoporos, y (iii) una meseta a presiones relativas altas asociada con multicapas de nitrógeno adsorbidas sobre la superficie externa de los materiales mesoestructurados. Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a los soportes HMS y Ti(x)-HMS muestran claramente dos etapas de condensación capilar. La primera inicia a una presión parcial relativa alrededor de 0.35-0.40, indicando la presencia de una mesoporosidad en la estructura de los materiales HMS y Ti(x)-HMS. La segunda condensación capilar inicia a una presión parcial relativa alrededor de 0.80-0.85, que se debe a la mesoporosidad o macroporosidad de volumen vacío entre las partículas. Los cambios en las pendientes de las isotermas indican claramente que los soportes HMS y Ti(x)-HMS presentan mesoporosidad.

El diámetro promedio de poro incrementa en forma lineal con el aumento en el contenido de titanio. El diámetro promedio de poro sigue el orden: HMS < Ti-HMS-80 < Ti-HMS-40 < Ti-HMS-20 (Tabla 2). Esta tendencia es consistente con la presión parcial que, después del llenado de los poros con una monocapa, inicia el proceso de la condensación capilar. El llenado capilar de los poros del soporte HMS inicia a presiones relativas más bajas en comparación con el llenado capilar de los poros en los soportes que contienen titanio (Figura 7). Esto concuerda con el diámetro de poro observado para el soporte libre de titanio. La observación de un punto de inflexión a bajas presiones relativas en las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la presencia de una intensa reflexión a bajos ángulos en

los difractogramas (ver más adelante) para los soportes HMS y Ti(x)-HMS indican que ambos poseen mesoporos uniformes y ordenados.

### **6.1.2 Difracción de rayos X.**

Las mediciones de la difracción de rayos X se realizaron con la finalidad de estudiar la estructura de los mesoporos de los soportes. Los difractogramas de los soportes HMS y Ti(x)-HMS en el intervalo entre  $0.5^\circ$  y  $8^\circ$  en  $2\theta$  son mostrados en la Figura 8. En todos los materiales se observa una reflexión intensa a ángulos bajos alrededor de  $1.3^\circ$  en  $2\theta$ , que es característica de este tipo de materiales. La presencia de este pico a ángulos bajos (característico para una reflexión en la orientación  $d_{100}$ ) fue reportada primeramente por Tanev y Pinnavaia (31) para el material HMS. Gotier et al. (85) reportaron un difractograma similar para el material Ti-HMS. La reflexión que presentan estos materiales a bajo ángulo se debe a una simetría hexagonal de corto alcance con una distribución del diámetro de poro uniforme (87).

En la Figura 8, podemos observar que con la incorporación de titanio dentro de la red de la silica, el pico  $d_{100}$  es desplazado hacia ángulos de reflexión más bajos, además con la incorporación del titanio se observa un incremento en la intensidad de la reflexión, esto indica que ocurre una expansión en el plano de reflexión, debido a que ocurre un incremento en el diámetro del poro, esto es argumentado por los resultados de  $S_{\text{BET}}$ , donde se observa un incremento en el diámetro del poro con el aumento en el contenido de titanio.

El espacio entre los planos de reflexión (espacio  $d_{100}$ ) decrece gradualmente en el siguiente orden: Ti-HMS-20 > Ti-HMS-40 > Ti-HMS-80 > HMS (Tabla 2). El mayor espesor de pared fue observado en el soporte libre de titanio (4.4 nm). El espesor de la pared decrece en el siguiente orden: HMS > Ti-HMS-40 > Ti-HMS-80 > Ti-HMS-20 (Tabla 2).

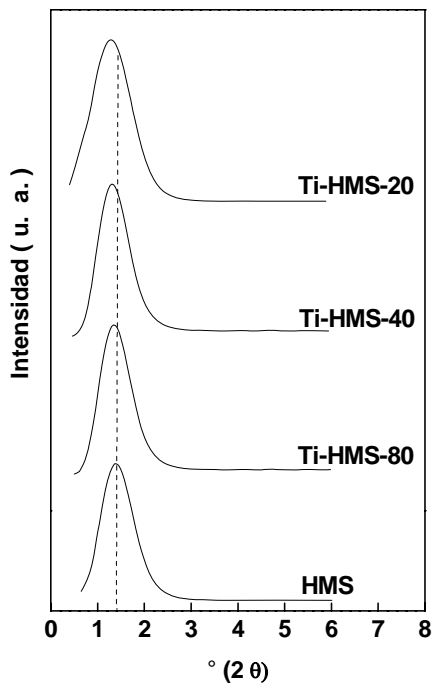


Figura 8. Difractogramas en el intervalo entre 0.5° y 8° en  $2\theta$  para los soportes HMS y Ti(x)-HMS.

### 6.1.3 Espectroscopia de reflectancia difusa en el rango de UV-vis.

La espectroscopia de reflectancia difusa en el rango de UV-vis fue usada para verificar la incorporación de los iones de titanio dentro de la red de la silica mesoporosa. Los espectros electrónicos correspondientes a los soportes HMS y Ti(x)-HMS son presentados en la Figura 9. En esta figura podemos observar que los espectros electrónicos correspondientes a los materiales con un contenido de titanio muestran una banda de absorción intensa alrededor de 216 nm, que es atribuida a una transición electrónica con transferencia de carga

del ligando-al metal (LMCT) y esta transición es asociada a iones de  $Ti^{4+}$  dentro de la red de la silica con una coordinación tetraédrica (88-89). Como era esperado, el espectro electrónico del soporte libre de titanio no mostró esta banda de absorción. Por otra parte, el titanio de bulto (anatasa) presenta una banda de absorción característica entre 320-330 nm (90). Los espectros electrónicos de los soportes que contienen titanio, no presentan esta banda de absorción, que sugiere que la mayoría de los iones de titanio son incorporados dentro de la red de la silica.

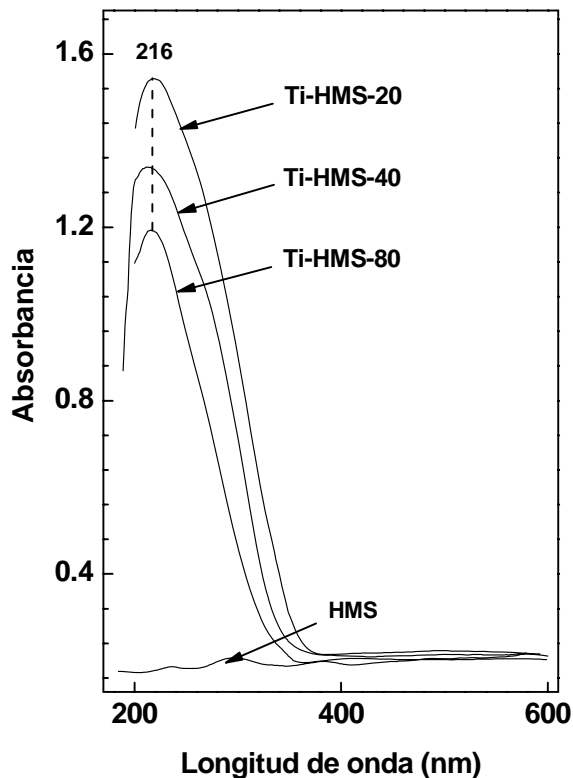


Figura 9. Espectros electrónicos en el rango de UV-vis de los soportes HMS y Ti(x)-HMS.

Adicionalmente, también se realizó un estudio de espectroscopia Raman a los soportes (datos no mostrados aquí). En ninguno de los casos fue observado el pico Raman característico de los cristales de anatasa que aparece alrededor de  $144\text{ cm}^{-1}$  (91), esto podría indicar que la mayoría de los iones de titanio fueron incorporados dentro de la red de la silica durante el proceso de formación de los materiales.

Por otra parte, los materiales que contienen titanio muestran un hombro de absorción ancho entre 250-270 nm. Un gran número de estudios indican que esta banda de absorción puede ser atribuida a la presencia de iones de titanio en coordinación octaédrica/pentaédrica con grupos OH quimisorbidos en la esfera de coordinación del titanio (92-93), estos grupos OH provienen de moléculas de agua adsorbidas en la superficie. Sin embargo, la intensa banda observada a 216 nm indica que la mayoría de los iones de titanio ocupan sitios en coordinación tetraédrica. Pero el aumento de la intensidad y del ancho de la banda entre 250-270 nm con el aumento en el contenido de titanio puede ser un indicativo de la presencia de iones de titanio en una coordinación tetraédrica distorsionada y/o la presencia de iones de titanio con coordinación octaédrica/pentaédrica (94).

La posibilidad de la presencia de alguna pequeña cantidad de cúmulos de la forma Ti-O-Ti, a altos contenidos de titanio no puede ser excluida, como se ha observado en los geles mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  donde muestran una banda de absorción en el intervalo de 270-330 nm (95).

#### ***6.1.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.***

Los soportes HMS y Ti(x)-HMS fueron estudiados por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) con la finalidad de establecer la coordinación del titanio en los soportes



Ti(x)-HMS. El espectro de los electrones Ti 2p correspondientes a los soportes Ti(x)-HMS son presentados en la Figura 10.

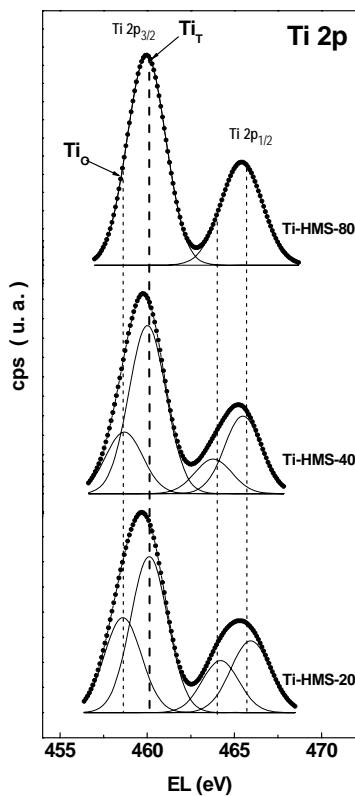


Figura 10. Espectro XPS de Ti 2p para los soportes Ti(x)-HMS.

En TiO<sub>2</sub> puro, los iones de titanio están presentes en coordinación octaédrica, y en XPS presenta un pico Ti 2p<sub>3/2</sub> intenso a una energía de ligadura centrada en 458.6 eV. En los óxidos mixtos de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> aparece un pico de Ti 2p<sub>3/2</sub> intenso con una energía de ligadura de 460.1 eV que es característica de iones de titanio en coordinación tetraédrica (96) y un

pico de Ti 2p<sub>3/2</sub> de menos proporción en 458.6 eV que es característico de iones de titanio en una coordinación octaédrica.

Los valores de las energías de ligadura y las relaciones atómicas superficiales de los soportes Ti(x)-HMS son mostrados en la Tabla 3. El espectro XPS del soporte Ti-HMS-80 presenta solamente un pico centrado en 460.0 eV (Figura 10), esto indica que prácticamente todos los iones de titanio fueron incorporados dentro de la red de la sílica en coordinación tetraédrica.

**Tabla 3.** Energías de ligadura (eV) de los niveles electrónicos cercanos al núcleo y las relaciones atómicas superficiales Ti/Si de los soportes Ti(x)-HMS.

Muestra	Si 2p	Ti 2p <sub>3/2</sub>	Relación atómica Ti/Si
HMS	103.4	-	-
Ti-HMS-80	103.4	460.0 (100)	0.005
Ti-HMS-40	103.4	458.6 (22) 460.1 (78)	0.008
Ti-HMS-20	103.4	458.6 (33) 460.1 (67)	0.013

Sin embargo, los espectros XPS de los soportes Ti-HMS-40 y Ti-HMS-20 no solamente contienen un pico intenso centrado en 460.1 eV, sino que también contienen un pico de menor intensidad centrado en 458.6 eV, que es característico para iones de titanio en coordinación octaédrica (y/o pentaédrica) con moléculas de agua o grupos OH adsorbidos en la esfera de coordinación del titanio. Como era esperado, las intensidades de las bandas correspondientes a las especies tetraédricas y octaédricas aumentan con el incremento en el contenido de titanio. El aumento de intensidad de la banda de iones de titanio en la coordinación octaédrica se debe a una cantidad mayor de iones de titanio dentro de la estructura de la sílica expuestos hacia la superficie (Tabla 3). Se encontró una correlación lineal entre el contenido de TiO<sub>2</sub> determinado por absorción atómica y la relación atómica superficial de Ti/Si determinada por XPS. Además existe una correlación lineal entre la

relación de las intensidades de los picos 458.6/460.1 eV con la relación atómica superficial Ti/Si.

Por otra parte, el pico correspondiente a especies octaédricas del titanio (458.6 eV), desaparece después de que los metales han sido soportados (regresaremos a este punto más adelante), lo cual sugiere que la coordinación octaédrica de los iones de Ti observada por XPS se debe a grupos OH o moléculas de agua adsorbidas en la esfera de coordinación del titanio, removiéndose estos grupos OH ó moléculas de agua superficiales después de interaccionar con los metales soportados.

#### ***6.1.5 Resonancia magnética nuclear de $^{29}\text{Si}$ .***

La técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) en el estado sólido para el Si fue utilizada para estudiar la incorporación de los iones de titanio dentro de la red de la sílica. Los espectros  $^{29}\text{Si}$ -RMN correspondientes a los soportes HMS y Ti(x)-HMS son presentados en la Figura 11. Los espectros  $^{29}\text{Si}$ -RMN muestran tres resonancias bien definidas centradas en -92, -100 y -110 ppm. La resonancia centrada en -92 ppm corresponde a especies  $\text{Q}^2$ , la resonancia observada a -100 ppm corresponde a especies  $\text{Q}^3$  y la resonancia a -110 ppm corresponde a especies  $\text{Q}^4$  (97). La nomenclatura del sistema  $\text{Q}^n$ , que denota los tipos de sitios de  $\text{Q}^1$  a  $\text{Q}^4$ , se distinguen claramente en los espectros de  $^{29}\text{Si}$ -RMN (98). La resonancia  $\text{Q}^4$  corresponde a especies de  $\text{SiO}_4$ . Las resonancias  $\text{Q}^2$  y  $\text{Q}^3$  corresponden a grupos -OH y -O-Ti enlazados al silicio, respectivamente. Zhang y col. (88) compararon los espectros de  $^{29}\text{Si}$ -RMN correspondientes a los materiales MCM-41 y Ti-MCM-41. Los autores observaron un incremento dramático en la cantidad de especies  $\text{Q}^4$  en los materiales con un contenido de titanio. Los autores explicaron estos resultados por la formación de más entrecruzamiento de la red por la presencia de iones de titanio dentro de la red de la sílica en coordinación tetraédrica.

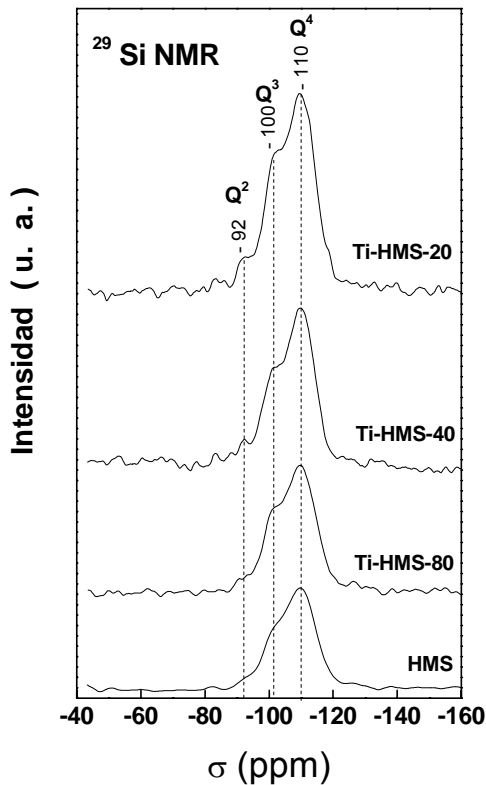


Figura 11 Espectros de <sup>29</sup>Si-NMR de los soportes HMS y Ti(x)-HMS.

Por lo tanto, uno puede esperar que en nuestras muestras los valores de  $Q^4$  sean mayores para las muestras que contienen titanio en comparación con el material libre de titanio. Además, la intensidad de la señal correspondiente a las especies  $Q^3$  también debería aumentar con el incremento en el contenido de titanio, siempre y cuando los iones de titanio estén incorporados dentro de la estructura del material HMS. Desde luego, las intensidades para las especies  $Q^4$  sigue el orden:  $Ti-HMS-20 > Ti-HMS-40 > Ti-HMS-80 > HMS$ . Como

era esperado, los valores de las intensidades para las especies  $Q^2$  y  $Q^3$  siguen el mismo orden. Sin embargo, el incremento relativo de los valores  $Q^2$  y  $Q^3$  es más alto que el incremento de los valores  $Q^4$ . Como resultado de esta observación, la relación  $Q^4/(Q^2 + Q^3)$ , puede tomarse como una medida relativa de la incorporación de los iones de titanio dentro de la estructura de la silica. La relación  $Q^4/(Q^2 + Q^3)$  sigue el orden: HMS > Ti-HMS-80 > Ti-HMS-40 > Ti-HMS-20. Estos resultados, y los observados por las técnicas de DRS UV-vis, espectroscopia Raman y XPS, indican que los iones de titanio en nuestras muestras, desde luego, fueron incorporados dentro de la estructura del material HMS.

### 6.1.6 Espectroscopia de reflectancia difusa en el intervalo de infrarrojo de $NH_3$ adsorbido.

La acidez de los soportes HMS y Ti(x)-HMS fueron estudiados por espectroscopia DRIFT de  $NH_3$  adsorbido a temperatura ambiente. La Figura 12 muestra los espectros DRIFTS de las muestras HMS y Ti(x)-HMS.

**Tabla 4.** Posición de las bandas DRIFTS de la adsorción del  $NH_3$  observadas en los soportes

Sitios ácidos	HMS	Ti-HMS-80	Ti-HMS-40	Ti-HMS-20
Lewis $\delta_{sim}(NH_3)$	1284 (3.0) <sup>a</sup>	1294 (4.7) <sup>a</sup>	1297 (6.5) <sup>a</sup>	1277 (3.0) <sup>a</sup> 1303 (7.5) <sup>a</sup>
No identificada	1339 (8.3) <sup>a</sup>	1353 (11.4) <sup>a</sup>	1345 (12.9) <sup>a</sup>	1354 (18.2) <sup>a</sup>
Brønsted $\delta_{asim}(NH_4^+)$	1432 (4.0) <sup>a</sup> 1476 (1.6) <sup>a</sup>	1440 (5.5) <sup>a</sup> 1485 (2.2) <sup>a</sup>	1442 (10.1) <sup>a</sup> 1492 (3.8) <sup>a</sup>	1437 (9.0) <sup>a</sup> 1484 (3.8) <sup>a</sup>
Lewis $\delta_{asim}(NH_3)$	1596 (4.1) <sup>a</sup>	1602 (6.3) <sup>a</sup>	1593 (4.3) <sup>a</sup> 1624 (5.6) <sup>a</sup>	1586 (2.8) <sup>a</sup> 1618 (6.0) <sup>a</sup>
Brønsted $\delta_{sim}(NH_4^+)$	-	-	-	1672 (0.8) <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Área de los picos respectivos determinados de la deconvolución en Gaussians, este valor es dado entre paréntesis.

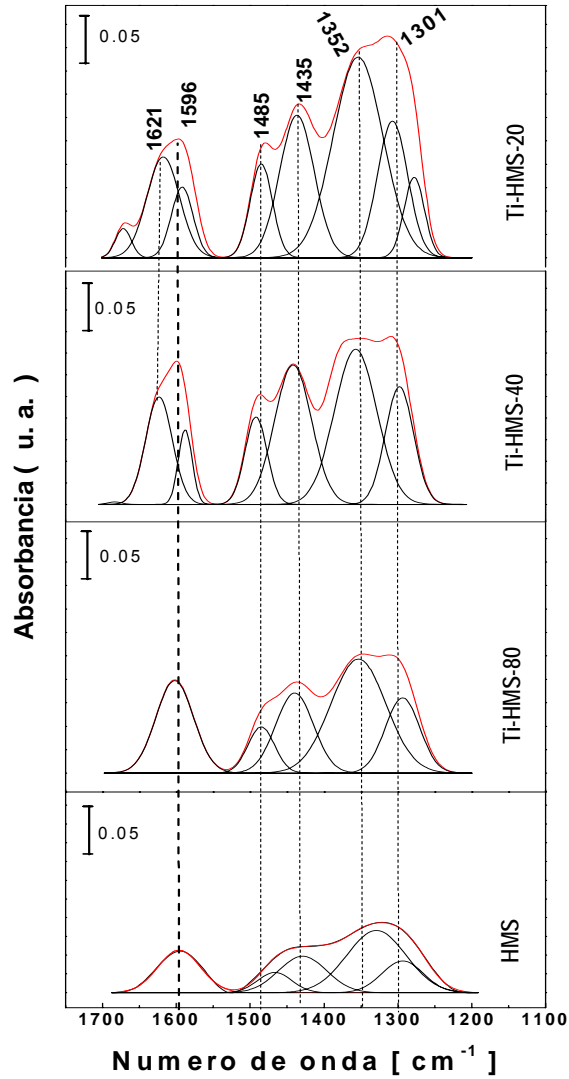


Figura 12. Espectros DRIFT de NH<sub>3</sub> adsorbido sobre los soportes HMS y Ti(x)-HMS

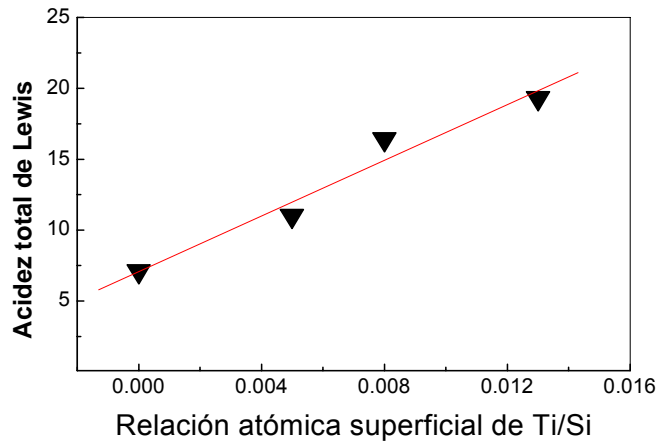
La Tabla 4 muestra la posición de las bandas observadas por DRIFTS de la adsorción del  $\text{NH}_3$  sobre los soportes HMS y  $\text{Ti}(x)\text{-HMS}$ , así como el área relativa de cada banda (el área fue calculada por la integración de las bandas obtenidas por la descomposición en Gaussianas de los espectros).

Las bandas de adsorción presentes entre  $1290\text{-}1303\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración simétrica de  $\text{NH}_3$  adsorbido en sitios ácidos de Lewis, mientras que las bandas de adsorción entre  $1586\text{-}1596\text{ cm}^{-1}$  y  $1602\text{-}1624\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración antisimétrica de  $\text{NH}_3$  adsorbido sobre sitios ácidos de Lewis **(99-101)**.

La banda de absorción alrededor de  $1672\text{ cm}^{-1}$  está asociada a la vibración simétrica (H-N-H) de  $\text{NH}_4^+$  adsorbido sobre sitios ácidos de Brønsted, mientras que las bandas de absorción en las regiones de  $1432\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$  y  $1476\text{-}1492\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración antisimétrica (H-N-H) de  $\text{NH}_4^+$  adsorbido sobre sitios ácidos de Brønsted **(99-103)**.

El total de sitios ácidos de Lewis aumenta en el siguiente orden:  $\text{HMS} < \text{Ti-HMS-80} < \text{Ti-HMS-40} < \text{Ti-HMS 20}$ , mientras que el total de sitios ácidos de Brønsted sigue el orden:  $\text{HMS} < \text{Ti-HMS-80} < \text{Ti-HMS-20} < \text{Ti-HMS 40}$ . Se encontró una correlación lineal entre el total de sitios ácidos de Lewis y la relación atómica superficial de  $\text{Ti/Si}$ , esta correlación es presentada en la Figura 13, el efecto del titanio sobre los sitios ácidos de Brønsted no es lineal.

Puesto que los iones de  $\text{Ti}^{4+}$  presentan sitios ácidos de Lewis, el incremento en la acidez total de Lewis con el incremento en el contenido de titanio indica un progresivo incremento en la densidad de iones de  $\text{Ti}^{4+}$  expuestos hacia la superficie (ver Figura 13). Estos resultados también son un indicativo de que al aumentar la concentración de titanio también aumenta el número de grupos superficiales  $\text{-Ti-OH}$ . Esto está de acuerdo con los resultados de DRS UV-vis,  $^{29}\text{Si-NMR}$  y XPS.



**Figura 13.** Correlación lineal entre el total de sitios ácidos de Lewis y la relación atómica superficial de Ti/Si



## 6.2 Efecto del contenido de titanio en el material Ti(x)-HMS sobre las propiedades físicas y químicas de los catalizadores CoMo soportados.

### 6.2.1 Adsorción-desorción de nitrógeno.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a los catalizadores CoMo/HMS y CoMo/Ti(x)-HMS en el estado oxidado y sulfurado son presentadas en la Figura 14. Los parámetros estructurales correspondientes a los materiales mesoporosos, tal como el área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), el volumen acumulado de poro ( $V_p$ ), el diámetro promedio de poro, correspondientes a los catalizadores CoMo/HMS y CoMo/Ti(x)-HMS en el estado oxidado y sulfurado, y los parámetros de la red para el estado oxidado se presentan en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Propiedades texturales correspondientes a los catalizadores CoMo/HMS y CoMo/Ti(x)-HMS en el estado oxidado y sulfurado.

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )		Diámetro promedio de poro (nm)		Volumen promedio de poro ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )		$d_{100}$ (nm) <sup>a</sup>	$a_0$ (nm) <sup>b</sup>	Espesor de pared (nm) <sup>c</sup>
	Oxi.	Sul.	Oxi.	Sul.	Oxi.	Sul.			
CoMo/HMS	432	318	2.7	2.5	0.74	0.71	5.5	6.5	3.8
CoMo/Ti-HMS-80	554	492	3.4	3.4	0.52	0.80	6.4	7.4	4.0
CoMo/Ti-HMS-40	655	558	3.4	3.4	0.99	0.99	6.5	7.5	4.1
CoMo/Ti-HMS-20	534	484	3.5	3.4	0.58	0.84	6.5	7.5	4.0

<sup>a</sup> El espacio  $d$  es calculado de los difractogramas (determinado para los materiales en el estado oxidado).

<sup>b</sup> El parámetro de celda unitaria  $a_0$  es calculado por la ecuación  $(2d_{100})/(\sqrt{3})$ , (determinado para los materiales en el estado oxidado).

<sup>c</sup> El espesor de la pared es obtenido por la resta del tamaño del poro al parámetro de celda unitario (determinado para los materiales en el estado oxidado).

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a los catalizadores en el estado oxidado y sulfurado presentan una isoterma de adsorción clasificación IV según la IUPAC (86). El área superficial específica  $S_{\text{BET}}$  de los soportes disminuye con la deposición

de los metales. Los valores del área superficial específica sigue el orden: CoMo/Ti-HMS-40 > CoMo/Ti-HMS-80 > CoMo/Ti-HMS-20 > CoMo/HMS.

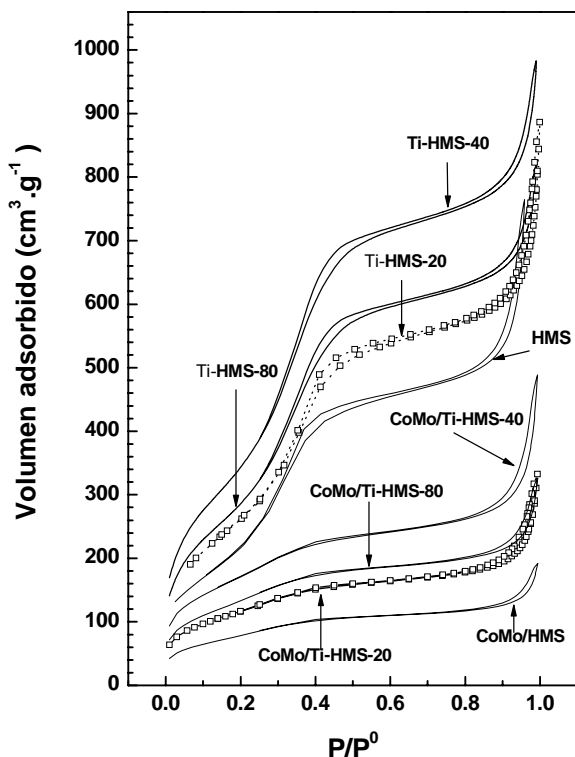


Figura 14. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondiente a los catalizadores CoMo/HMS y CoMo/Ti(x)-HMS.

Uno puede concluir que el efecto del titanio no es lineal y que a concentraciones intermedias de titanio la disminución del área superficial es menor, en comparación con los otros materiales. El catalizador libre de titanio manifiesta el mayor decremento en el área superficial específica, en comparación con los otros catalizadores estudiados.

Aparte, parece que los iones de titanio tienen un efecto estabilizador sobre el área superficial, ya que todos los catalizadores que contienen titanio presentan áreas superficiales específicas altas en comparación con el área superficial específica correspondiente al catalizador libre de titanio. La gran disminución observada en el valor del área superficial específica en el catalizador libre de titanio podría indicar que, bajo las condiciones de impregnación y de calcinación empleadas en este trabajo, se forman partículas grandes de Co y Mo sobre este soporte, que bloquean los poros del material. Además, el diámetro de poro disminuye significativamente con la deposición de las especies activas sobre el soporte libre de titanio. Podemos observar que la incorporación de titanio tiene un efecto estabilizador sobre las propiedades estructurales de los soportes y de los catalizadores, ya que en los catalizadores con un contenido de titanio el diámetro de poro permanece prácticamente igual al que presentan los soportes (ver tabla 2 y 5). Estos resultados pueden indicar que existe una mejor dispersión de los metales soportados sobre los materiales que contienen titanio.

Como se puede ver en la Tabla 5, después de la sulfuración a 400° C por 4 horas, todos los catalizadores que contienen titanio muestran una área superficial específica ( $S_{BET}$ ) y un diámetro de poro mayor, en comparación con el catalizador sulfurado libre de titanio (3.4 vs. 2.5 nm). En estos catalizadores, se observó que el diámetro de poro en el estado sulfurado no depende del contenido de titanio y se mantiene prácticamente igual al de los soportes y catalizadores oxidados.

El catalizador libre de titanio en el estado sulfurado manifiesta la mayor disminución en el área superficial específica (114 m<sup>2</sup>/g), mientras que en el catalizador CoMo/HMS-Ti40 manifiesta la menor disminución en el área superficial específica. El área superficial en el estado sulfurado sigue el orden: CoMo/HMS-Ti40 > CoMo/HMS-Ti80 ≈ CoMo/HMS-Ti20 > CoMo/HMS. Esto podría ser el resultado de la formación de especies activas sobre la superficie externa del soporte y la fuerte disminución en el área superficial específica para el

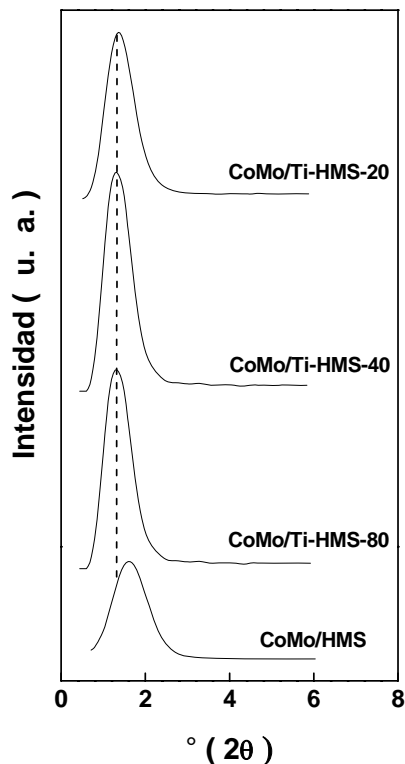
catalizador libre de titanio. Esto podría ser un indicativo de que, bajo las condiciones de sulfuración empleadas en este trabajo, se forman partículas grandes de sulfuros de cobalto y molibdeno que bloquean los poros e incluso que colapsa la mesoestructura del material HMS.

### **6.2.2 Difracción de rayos X.**

Todos los catalizadores calcinados fueron caracterizados por difracción de Rayos-X. Los difractogramas correspondientes a los catalizadores CoMo/HMS y CoMo/Ti(x)-HMS en el intervalo entre  $0.5^\circ$  y  $8^\circ$  en  $2\theta$  son presentados en la Figura 15. En todos los materiales se observa una intensa reflexión a bajo ángulo alrededor de  $1.3^\circ$ , que es característica de los materiales del tipo HMS. Este pico a bajo ángulo se considera que pertenece a una simetría hexagonal de corto alcance con diámetro de poro uniforme (87).

En la Figura 15, se puede observar que la intensidad del pico de la reflexión a bajos ángulos que presenta el catalizador libre de titanio disminuye considerablemente, en comparación con la reflexión que presentan los catalizadores que contienen titanio.

Aparte, podemos notar que aumenta la anchura de la banda de este pico y este es desplazado a ángulos mayores, en comparación con el pico de la reflexión que presenta el soporte HMS libre de titanio (ver figura 15 y 8). Esto puede ser atribuido a un colapso parcial de la estructura del HMS durante la impregnación y calcinación, probablemente esto se debe a la formación de partículas grandes de cobalto y molibdeno.



**Figura 15.** Difractogramas en el intervalo entre 0.5° y 15° en  $2\theta$  para los catalizadores CoMo/HMS y CoMo/Ti(x)-HMS.

Caso contrario, los picos de las reflexiones correspondientes a los catalizadores que contienen titanio permanecen virtualmente sin cambiar después de la deposición de las fases activas, en comparación con los picos que presentan los soportes puros. Estos resultados implican que la incorporación de titanio estabiliza las propiedades texturales y la estructura del material HMS. Estos resultados son congruentes con las propiedades texturales de los soportes y catalizadores.

Las gráficas de la difracción de Rayos-X correspondiente a los soportes y catalizadores en el intervalo de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  en  $2\theta$  son presentados en la Figura 16. Los difractogramas correspondientes a los soportes muestran una banda ancha entre  $20^\circ$  y  $30^\circ$  en  $2\theta$ , que corresponde a la parte amorfa de los soportes.

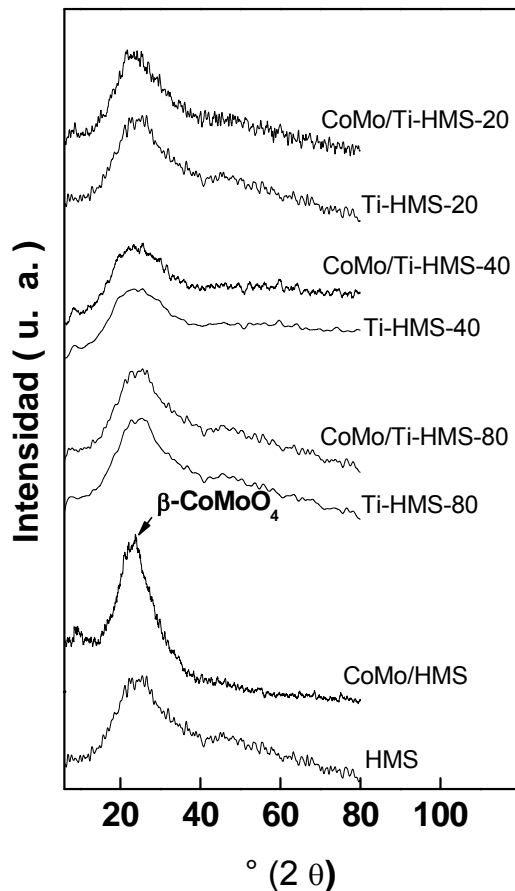


Figura 16. Difractogramas en el intervalo entre  $5^\circ$  y  $80^\circ$  en  $2\theta$  para los catalizadores CoMo/HMS y CoMo/Ti(x)-HMS.

Además, el catalizador libre de titanio exhibe una pequeña reflexión de  $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub> alrededor de 23.5° en  $2\theta$  (**104-105**), que se sobrepone con la difracción de la parte amorfa del soporte (**106**). Tampoco se observaron las reflexiones características para el óxido de cobalto y el óxido de molibdeno. Uno puede concluir que la incorporación de titanio dentro de la estructura del material HMS tiene un efecto positivo sobre la dispersión de las especies de Co y Mo e inhibe la formación de la fase inactiva de  $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub>.

### **6.2.3 Estudios de FTIR de las Vibraciones de la red**

La Figura 17 a) presenta el espectro de Infrarrojo correspondientes a los soportes Ti(x)-HMS en la región de absorción de 1400-400 cm<sup>-1</sup>. Independientemente del contenido de titanio todos los soportes presentan las bandas de absorción centradas en 456, 576, 803, 951, 1047, 1163 y 1238 cm<sup>-1</sup>. Las bandas 456, 576, 803 y 1163 cm<sup>-1</sup> corresponden a vibraciones de Si-O-Si (**107**) y generalmente se observan en este tipo de materiales. La banda observada a 951cm<sup>-1</sup> es asignada a grupos silanoles (**108-109**). La banda observada a 1047 cm<sup>-1</sup> corresponden al modo vibracional antisimétrico  $\nu_{\text{asim}}(\text{Si-O-Si})$  asociado a la estructura tetraédrica del SiO<sub>4</sub> (**107**). La banda observada a 1238 cm<sup>-1</sup> puede ser asociada a la vibración de especies de CO<sub>2</sub> adsorbidas. Nosotros podemos notar que no se observaron las vibraciones de Ti-O-Si y Ti-O-Ti. En los espectros FTIR de los soportes podemos observar que la banda asociada a los grupos silanoles (951cm<sup>-1</sup>) incrementa su intensidad con el aumento en el contenido de titanio. La intensidad de esta banda sigue el orden Ti-HMS 20 > Ti-HMS 40 > Ti-HMS 80 > HMS. Podemos notar que en estos materiales predominan los grupos silanoles que no se encuentran interaccionando vía enlaces de hidrógeno entre ellos. También parece ser que con el aumento del contenido de titanio el número de grupos silanoles también aumenta, debido a la presencia de más iones de Ti expuestos en la superficie, que rompen la interacción (vía hidrógeno) entre los grupos silanoles.

La Figura 17 b) presenta el espectros de Infrarrojo correspondientes a los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS calcinados en la región de absorción de 1400-400  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros FTIR correspondientes a los catalizadores son similares a los que presentan los soportes, y no se observaron cambios significativos en la posición de las bandas. Generalmente, la intensidad de todas las bandas decrece después que las especies metálicas son soportadas. Como era de esperar, la intensidad de las bandas de absorción en los catalizadores es mucho menor que la intensidad de las bandas correspondientes en los soportes. La mayor disminución se observa en las bandas que corresponden a los grupos silanoles y a la estructura tetraédrica del  $\text{SiO}_4$ .

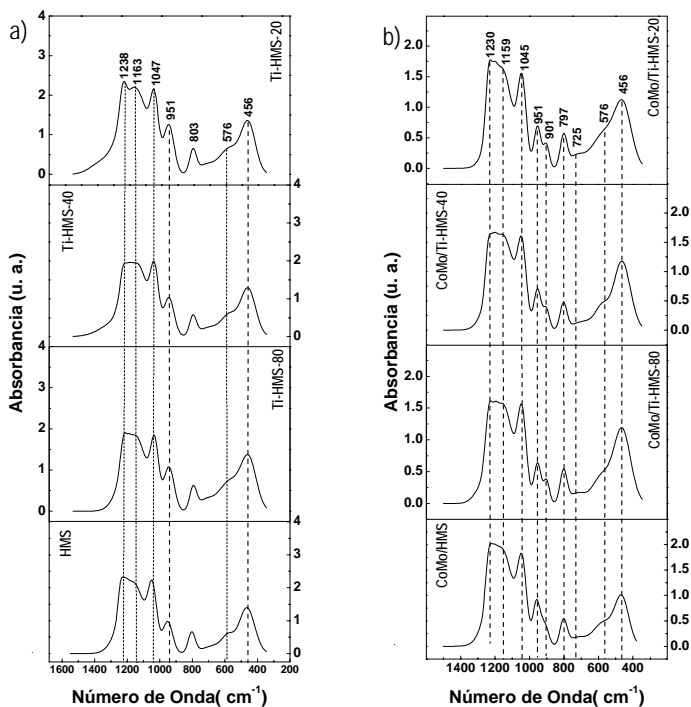


Figura 17. Espectros de Infrarrojo de los soportes (a) y de los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) calcinados (b), en la región de absorción de 1400-400  $\text{cm}^{-1}$ .



Estas observaciones eran esperadas, teniendo en cuenta que la deposición de los componentes activos provoca una desaparición de los grupos silanol.

Sin embargo, no podemos distinguir en estos espectros si los grupos Ti - OH también participan en la interacción con las especies catalíticas soportadas. Para aclarar este punto fue necesario realizar estudios de  $^1\text{H-NMR}$  de los soportes y catalizadores.

Por último, todos los catalizadores han mostrado la banda de absorción centrada en  $901\text{ cm}^{-1}$ . Generalmente esta banda es asignada a la vibración de de O-Mo (**110**). Podemos notar que la intensidad de esta banda incrementa con el contenido de titanio. Esto puede ser un indicativo de que el titanio favorece la dispersión de las especies de Mo.

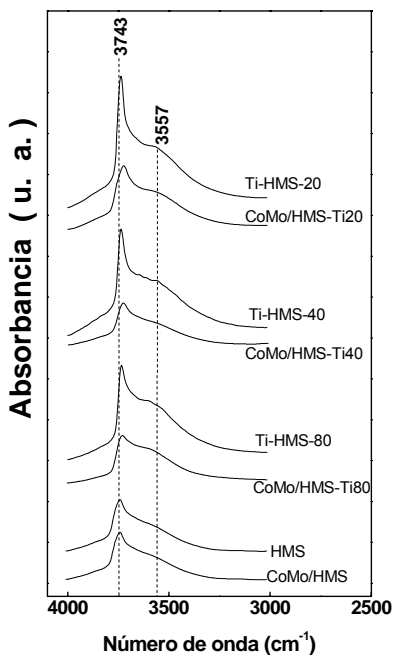
#### ***6.2.4 Espectroscopia DRIFT en la región de los grupos OH.***

Los espectros de DRIFT en el rango de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los soportes y catalizadores calcinados se presentan en la Figura 18. En la Tabla 6 se presentan las frecuencias y las asignaciones de las bandas observadas por DRIFTS de los soportes y catalizadores calcinados correspondientes. Independientemente del contenido de titanio, todos los espectros DRIFT de los soportes presentan una intensa banda alrededor de  $3745\text{ cm}^{-1}$ , que puede ser asignada a grupos silanol aislados (**111**).

En la Figura 18, podemos notar que la intensidad de esta banda incrementa fuertemente con el contenido de titanio en los soportes. Podemos observar que esta banda es asimétrica hacia valores de menor frecuencia. Este efecto puede ser atribuido a la sobreposición de la banda observada alrededor de  $3650\text{ cm}^{-1}$ , que es asignada a enlaces vía hidrógeno de los grupos silanol (**112**) y a la banda correspondiente a enlaces Ti-OH, que aparece alrededor de  $3650\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabla 6.** Posición de las bandas DRIFTS correspondientes a los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) calcinados.

Material	3745 cm <sup>-1</sup>	3578 cm <sup>-1</sup>	3550 cm <sup>-1</sup>
	-Si-OH (aislados)	-Si-OH...Si	-Ti-OH
<b>SopORTE</b>			
HMS	3745	3578	-
Ti-HMS-80	3731	3578	3550
Ti-HMS-40	3728	3578	3550
Ti-HMS-20	3723	3578	3550
<b>Catalizador</b>			
CoMo/HMS	3745	-	-
CoMo/Ti-HMS-80	3724	3578	-
CoMo/Ti-HMS-40	3730	3578	-
CoMo/Ti-HMS-20	3716	3578	3550



**Figura 18.** Espectro DRIFT en la región de los grupos OH de los soportes y catalizadores.

También, podemos observar que la banda centrada alrededor de  $3745\text{ cm}^{-1}$  se hace más estrecha con el aumento en el contenido de titanio en los soportes, esto debido a que disminuye el número de enlaces vía hidrógeno de los grupos silanol y su contribución es menor a la superposición de las bandas en la parte ancha de esta banda.

A primera vista podría parecer que el número de grupos Ti-OH también disminuye con el incremento en el contenido de titanio. Sin embargo, un análisis cuidadoso de la intensidad del hombro que aparece aproximadamente a  $3560\text{ cm}^{-1}$  en los espectros DRIFT correspondientes a los soportes, indica que la concentración de estos grupos superficiales incrementa con el aumento en el contenido de titanio. Entonces observamos el siguiente orden de la intensidad de esta banda ( $3550\text{ cm}^{-1}$ ): Ti-HMS 20 > Ti-HMS 40 > Ti-HMS 80 > HMS.

Nosotros también debemos tomar en cuenta, que la banda de los grupos silanol aislados en todos los soportes con un contenido de titanio. Como era esperado, esta banda se desplaza a frecuencias menores de hasta  $18\text{ cm}^{-1}$  (desplazamiento observado para el soporte con el mayor contenido de titanio). Esto puede indicar que existe una buena distribución de los iones  $\text{Ti}^{4+}$  dentro de la red expuestos sobre la superficie del soporte.

La deposición de los componentes catalíticos sobre los soportes provoca una fuerte disminución de la intensidad de la banda correspondiente a los grupos silanoles aislados (Figura 18). Comparando la intensidad de esta banda entre los catalizadores y el soporte correspondiente, la disminución de la concentración de los grupos silanoles aislados sigue el orden: Ti-HMS-40 < Ti-HMS-20 < Ti-HMS-80 < HMS. Este orden, aunque no incluya la interacción de las especies catalíticas con los grupos Ti-OH, podría indicar del grado de dispersión de las especies soportadas, debido a que también los grupos silanoles interaccionan con los precursores de los componentes catalíticos. Por otro lado, esta banda también se desplaza a frecuencias inferiores (hasta  $29\text{ cm}^{-1}$ ) (desplazamiento observado para

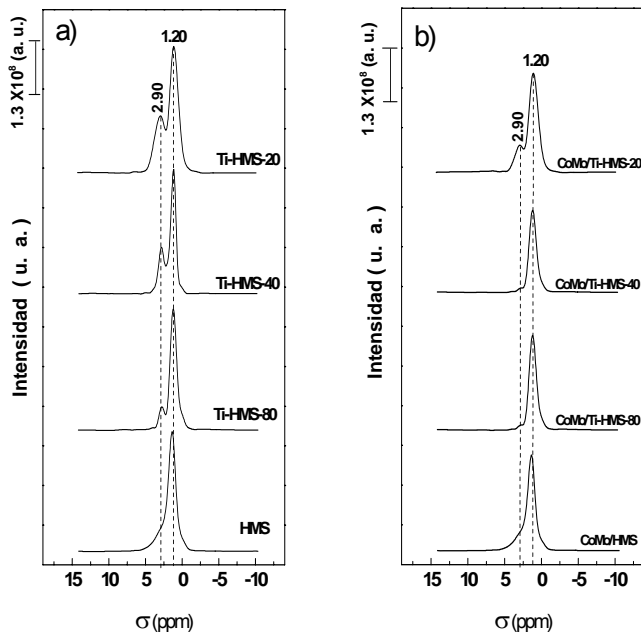
el catalizador con el mayor contenido de titanio). Este desplazamiento puede ser debido a una interacción compleja entre las especies soportadas con los grupos silanoles por un lado, y por otra parte con la interacción de las especies soportadas con los grupos Ti –OH (fuerte disminución e incluso desaparición, en los materiales con un contenido bajo e intermedio de titanio, de la banda centrada a  $3550\text{ cm}^{-1}$ ). Para aclarar este punto nosotros realizamos un estudio de  $^1\text{H-NMR}$  a los soportes puros y a los catalizadores.

### **6.2.5 Resonancia Magnética Nuclear del núcleo $^1\text{H}$ .**

La técnica de  $^1\text{H-NMR}$  aplicada a los soportes y catalizadores fue empleada para obtener información cuantitativa acerca de la interacción entre los iones de los metales soportados con los grupos hidroxilos de los soportes, sin las dificultades asociadas con la espectroscopia DRIFT. Los espectros de  $^1\text{H-NMR}$  correspondientes a los soportes y a los catalizadores calcinados se presentan en la Figura 19 a) y 19 b) respectivamente.

El soporte HMS, donde el único componente es  $\text{SiO}_2$ , presenta una resonancia antisimétrica centrada en 1.20 ppm y es asignada a grupos –Si–OH aislados (**113-114**). La resonancia no simétrica que presenta el soporte libre de titanio puede ser explicada por la presencia de interacciones vía hidrógeno de los grupos silanoles. En presencia de titanio la intensidad de esta señal es más alta que en el soporte libre de titanio.

La intensidad de esta señal sigue el orden:  $\text{Ti-HMS-20} > \text{Ti-HMS-40} > \text{Ti-HMS-80} > \text{HMS}$ . Este orden, como era esperado, coincide con el orden observado en la espectroscopia DRIFT. También podemos notar, que con la incorporación de iones de titanio en el material HMS la resonancia correspondiente a los grupos silanoles se hace más simétrica.



**Figura 19.** Espectro  $^1\text{H-NMR}$  de los soportes HMS y Ti-HMS-(x) en (a), de los catalizadores CoMo/HMS y CoMo/Ti-HMS-(x) en (b)

Aparte, en los materiales que contienen titanio aparece una nueva resonancia centrada en 2.91 ppm. Esta señal es asignada a grupos de Ti-OH. La intensidad de esta señal aumentó con el contenido de Ti esto refleja una concentración creciente de la concentración de los grupos Ti - OH con el incremento en el contenido de titanio. La intensidad de esta señal sigue el orden: Ti-HMS-20 > Ti-HMS-40 > Ti-HMS-80 > HMS. El aumento en la intensidad de esta resonancia puede ser explicado por la formación de una mayor concentración de grupos -Ti-OH superficiales, es decir, con el aumento en el contenido de titanio se incrementa la densidad de átomos de Ti expuestos hacia la superficie. Esto coincide con los resultados de XPS (capítulo 6.1.4).

Por otra parte, comparando la señal a 1.20 ppm del catalizador CoMo/HMS con su respectivo soporte, podemos observar que ocurre un fuerte decremento en la intensidad de esta señal en el soporte, después que las especies catalíticas fueron soportadas. Sin embargo, sigue conservando su forma asimétrica, esto podría indicar que la interacción entre las especies catalíticas y el soporte, se efectúa predominantemente sobre los grupos silanoles aislados. La intensidad de esta señal también disminuye para los catalizadores con un contenido de titanio. La intensidad de esta señal correspondiente a los grupos silanoles aislados sigue el orden: CoMo/Ti-HMS-40 < CoMo/Ti-HMS-80 < CoMo/Ti-HMS-20 < CoMo/HMS. Debemos tomar en cuenta que la señal correspondiente a los grupos Ti-OH casi desaparece en los catalizadores con un contenido de titanio de Si/Ti= 80 y 40 (relación atómica). Sorprendentemente, esta señal se conserva en el catalizador con el contenido más alto de titanio, aunque su intensidad disminuye considerablemente en comparación a la intensidad que presenta el soporte correspondiente (Ti -HMS-20). Obviamente, el efecto del contenido de titanio no es lineal y se puede apreciar que existen cambios importantes en la reactividad de los grupos Si-OH y Ti-OH entre las diferentes muestras. Esto puede atribuirse a sus propiedades electrónicas específicas en los diferentes soportes. Entonces, si nosotros tomamos en cuenta la disminución de las intensidades 1.2 y 2.91 ppm después de que las especies activas fueron soportadas, podemos considerar el siguiente orden como medida de la dispersión: CoMo/HMS-Ti40 > CoMo/HMS-Ti20 > CoMo/HMS-Ti80 > CoMo/HMS. Uno podría esperar que esta diferencia en el grado de la dispersión se refleje en las propiedades catalíticas de los catalizadores.

Podemos decir que, la influencia del contenido de titanio sobre la dispersión de las especies de cobalto y molibdeno no es lineal y no podemos establecer qué especie (Mo ó Co) interacciona preferentemente con los grupos OH superficiales, esta es una observación general. Uno puede concluir que el catalizador con una relación atómica de Si/Ti=40 tiene la más alta dispersión en comparación con los otros catalizadores estudiados.

### 6.2.6 Espectroscopia de reflectancia difusa en el intervalo de UV-vis.

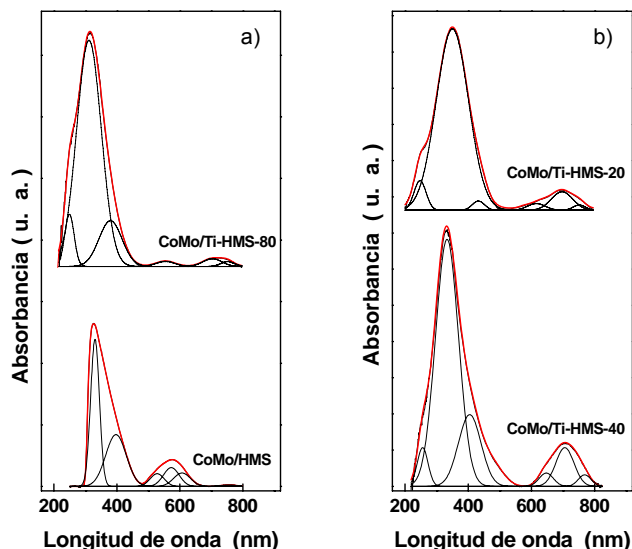
Los espectros electrónicos y su descomposición en Gaussianas correspondientes a los catalizadores CoMo/HMS y CoMo/Ti-HMS-80 se muestran en la Figura 20 a) y los espectros correspondientes a los catalizadores CoMo/Ti-HMS-40 y CoMo/Ti-HMS-20 se muestran en la Figura 20 b). En la Tabla 7 se presentan las posiciones y asignaciones correspondientes a las bandas DRS UV-vis observadas en los espectros electrónicos de los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) calcinados.

**Tabla 7.** Posición y asignación de las bandas DRS UV-vis observadas en los espectros correspondientes a los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) calcinados.

Catalizador	(nm)								
	Mo <sub>T</sub>	Mo <sub>O</sub>	Co <sub>O</sub>	Co <sub>T</sub>	Co <sub>T</sub>	Co <sub>O</sub>	Co <sub>O</sub>	Mo <sub>T</sub>	Mo <sub>O</sub>
CoMo/HMS	-	330	400	530	572	610	-	-	760
CoMo/Ti-HMS-80	246	328	398	-	563	-	-	702	758
CoMo/Ti-HMS-40	253	329	402	-	-	-	647	702	763
CoMo/Ti-HMS-20	249	332	401	-	-	-	621	699	760

El catalizador CoMo/HMS libre de titanio muestra 5 componentes, cuyos máximos son alrededor del 330, 400, 530, 574 y 610 nm (Figura 20 (a)). Los espectros de los catalizadores que contienen titanio son más complejos, la deconvolución necesitó 6 componentes Gaussianos para el ajuste en vez de 5 componentes. El sexto componente aparece a bajas longitudes de onda (ca. 250 nm). La única transición electrónica permitida en los espectros de UV-vis para los iones de Mo<sup>6+</sup>, que poseen una configuración electrónica d<sup>0</sup>, es la transición electrónica ligando-metal con transferencia de carga (LMCT), O<sup>2-</sup> → Mo<sup>6+</sup>. Las bandas que aparecen en los espectros electrónicos a longitudes de onda inferiores (220-270 nm) y a longitudes de onda mayores (320-350 nm), según lo reportado en la literatura (115-117), son atribuidas a la presencia de especies aisladas de MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en

coordinación tetraédrica ( $\text{Mo}_T$ ) y a especies de  $\text{Mo}^{6+}$  en coordinación octaédrica ( $\text{Mo}_O$ ), respectivamente (115-116). En los espectros electrónicos podemos notar que las especies de molibdeno tetraédricas están ausentes en el catalizador libre de titanio.



**Figura 20.** Espectros electrónicos de los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) y su deconvolución en líneas Gaussianas: Los catalizadores CoMo/HMS y CoMo/Ti-HMS 80 en (a); CoMo/Ti-HMS 40 y CoMo/Ti-HMS 20 en (b)

Aparte, la descomposición del espectro electrónico en la región UV correspondientes a los catalizadores que contienen titanio muestra que la cantidad de especies de molibdeno en coordinación octaédrica expuestas sobre la superficie es mayor en comparación con la muestra libre de titanio. En las muestras con que contienen titanio el pico correspondiente a las especies de molibdeno en coordinación octaédrica es más ancho, esto indica que las partículas de molibdeno que están presentes sobre la superficie son de diferente tamaño y forma. Caso contrario, el pico correspondiente a las especies de molibdeno en el catalizador libre de titanio es simétrico, esto refleja la presencia de una fase bien estructurada. Como indican los resultados de difracción de Rayos-X, este pico puede ser asignado a especies de



molibdeno asociadas a la fase de  $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub>. Uno puede concluir que la dispersión de las especies de molibdeno en la presencia de titanio es mucho más alta en comparación con la muestra libre de titanio. Podemos notar, que en la muestra libre de titanio no se observaron especies de molibdeno en coordinación tetraédrica. Parece que la incorporación de iones de titanio dentro de la estructura de la sílica promueve la formación de especies de molibdeno con una coordinación tetraédrica, pero algo más importante es que aumenta considerablemente la cantidad de especies octaédricas expuestas sobre la superficie.

Independientemente del contenido de titanio, todos los catalizadores muestran una banda de absorción alrededor de 395 nm. Esta banda puede ser atribuida a especies Co<sup>2+</sup> en coordinación octaédrica **(118-119)**. Por otro lado, nosotros podemos notar que la parte visible del espectro correspondiente al catalizador libre de titanio es bastante diferente en comparación con los catalizadores que contienen titanio: en este catalizador se observa una banda triple y bastante ancha, centrada a 578 nm. La asignación de esta banda triple ha causado bastante controversia en la literatura. Herrera y col. **(120)** asignaron esta banda a especies de cobalto en coordinación octaédrica para un catalizador CoMo/SiO<sub>2</sub> preparado con una relación Co/Mo similar a la de nuestras muestras. Los autores afirman que esta banda aparece cuando las especies de cobalto y molibdeno no están en contacto íntimo o interaccionan entre sí. Sin embargo, para especies de cobalto y molibdeno soportadas sobre alúmina, esta banda fue atribuida a especies de Co<sup>2+</sup> en coordinación tetraédrica **(121-122)**. A primera vista, parecería extraño que especies de Co<sup>2+</sup> con una coordinación tetraédrica puedan existir sobre un soporte de sílica. Sin embargo, debemos tomar en cuenta que podría ocurrir una fuerte interacción entre el precursor de Co con el soporte durante el proceso de calcinación de los catalizadores, y como resultado de esto se da la formación de Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, donde los iones de Co ocupan sitios en coordinación tetraédrica. De hecho, esta reacción se lleva a cabo fácilmente a temperaturas bajas, aproximadamente a 350 °C **(123)**, que es bastante menor que la temperatura de calcinación empleada en nuestras muestras (500 °C). Por lo anterior y apoyados en los resultados de XPS realizados en los catalizadores

calcinados (a discutir más adelante), nosotros asignamos esta banda a especies de Co con una coordinación tetraédrica y es asociada al compuesto de  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . La intensidad de esta banda disminuye fuertemente en los catalizadores con un contenido de titanio (Figura 20 a) y 20 b)). Uno puede concluir que la presencia de titanio inhibe significativamente la formación de la fase  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ , que la podemos considerar como inactiva en la reacción, ya que bajo las condiciones de trabajo empleadas es muy difícil de sulfurar. Además, los catalizadores con un contenido de titanio también muestran las bandas de absorción alrededor de 400 y 750 nm, que son atribuidas a especies  $\text{Co}^{2+}$  con una coordinación octaédrica, mientras que la banda de absorción que aparece aproximadamente a 700 nm es asignada a especies  $\text{Co}^{3+}$  en coordinación tetraédrica **(124-125)**.

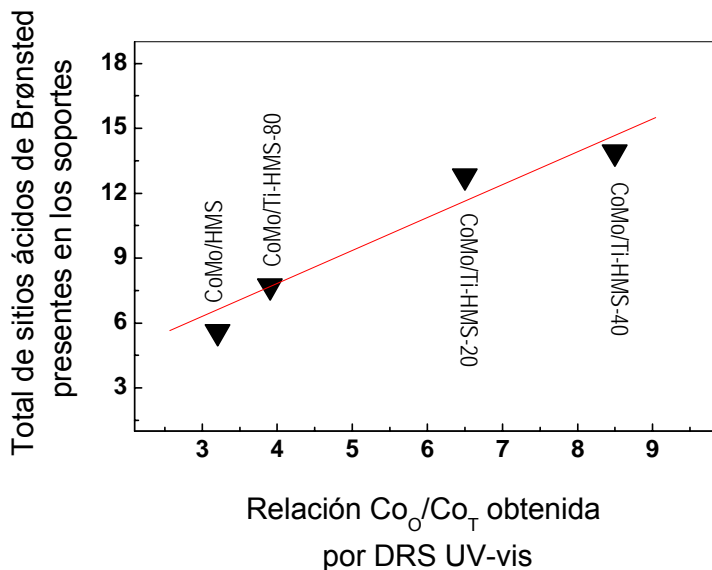
Por otro lado, las bandas de absorción alrededor de 550 y 610 nm, presentes en los catalizadores CoMo/Ti-HMS-40 y CoMo/Ti-HMS-20, pueden ser asignadas a la presencia de pequeñas cantidades de especies de  $\text{Co}^{2+}$  en coordinación tetraédrica **(125)**. Uno puede concluir que la cantidad de especies  $\text{Co}^{2+}$  con una coordinación octaédrica expuestas sobre la superficie en las muestras con un contenido de titanio es mucho mayor que las especies de  $\text{Co}^{2+}$  con una coordinación tetraédrica.

En catálisis, la presencia de especies de cobalto en coordinación octaédrica es de suma importancia. Un gran número de estudios indican que la presencia de un contenido alto de especies en coordinación octaédrica del promotor, se refleja en el aumento de la actividad catalítica en reacciones de HDS **(126-128)**. De aquí, la importancia de tener especies de cobalto en coordinación octaédrica. La relación especies  $\text{Co}^{2+}$  con una coordinación octaédrica/especies  $\text{Co}^{2+}$  en coordinación tetraédrica ( $\text{Co}^{2+}_{\text{O}} / \text{Co}^{2+}_{\text{T}}$ ), sigue el orden: CoMo/Ti-HMS-40 > CoMo/Ti-HMS-20 > CoMo/Ti-HMS-80 > CoMo/HMS.

Por otro lado, hemos observado que la presencia del titanio modifica las propiedades superficiales del soporte HMS, como el área superficial, el diámetro de poro, el volumen de

poro y más importante la acidez superficial del soporte, es decir, las propiedades electrónicas superficiales específicas del soporte HMS cambian con la incorporación de iones de titanio dentro de la estructura del soporte HMS.

En la Figura 21, presentamos una correlación interesante entre el total de sitios ácidos de Brønsted con la relación de especies de cobalto con una coordinación octaédrica/tetraédrica expuestas sobre la superficie. Es claro que la acidez de tipo Brønsted favorece la formación de especies de cobalto en coordinación octaédrica.



**Figura 21.** Dependencia de la relación de las especies Co<sub>O</sub>/Co<sub>T</sub> observadas en los catalizadores, con el total de sitios ácidos de Brønsted presentes en los soportes.

Entonces, se puede concluir que la dispersión de las especies soportadas y las propiedades electrónicas específicas de estas partículas soportadas (estructura y coordinación química), son el resultado de los diferentes grados de interacción entre las especies soportadas y el soporte. Uno puede decir, que las propiedades electrónicas específicas de los soportes, darán lugar a diferentes grados de interacción entre las especies precursoras con el soporte, teniendo como resultado materiales con características específicas.

### **6.2.7 Espectroscopia Raman.**

La espectroscopia Raman es una herramienta muy útil para la caracterización de catalizadores heterogéneos soportados que contienen especies metálicas con transiciones  $d^0$ . Los espectros Raman correspondientes a los catalizadores en estado oxidado se presentan en la Figura 22 y las posiciones y asignaciones de las bandas en la Tabla 8. Independientemente del contenido de titanio, todos los espectros Raman muestran las bandas centradas a las frecuencias de 982, 951, 916 y 835  $\text{cm}^{-1}$ . Adicional a estas bandas, los espectros correspondientes a los catalizadores CoMo/Ti-HMS-40 y CoMo/Ti-HMS-20 muestra una banda adicional centrada en 683  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabla 8.** Posición de las bandas Raman observadas en los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) calcinados.

Catalizador	Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ ) y especie				
	Mo-O-Mo	Mo=O <sub>T</sub>	Mo <sub>8</sub> O <sub>26</sub> <sup>4-</sup>	Mo=O de polimolibdato	Mo-O en MoO <sub>3</sub>
CoMo/HMS	982	951	916	835	-
CoMo/Ti-HMS-80	982	951	916	835	-
CoMo/Ti-HMS-40	982	951	916	835	683
CoMo/Ti-HMS-20	982	951	916	835	683

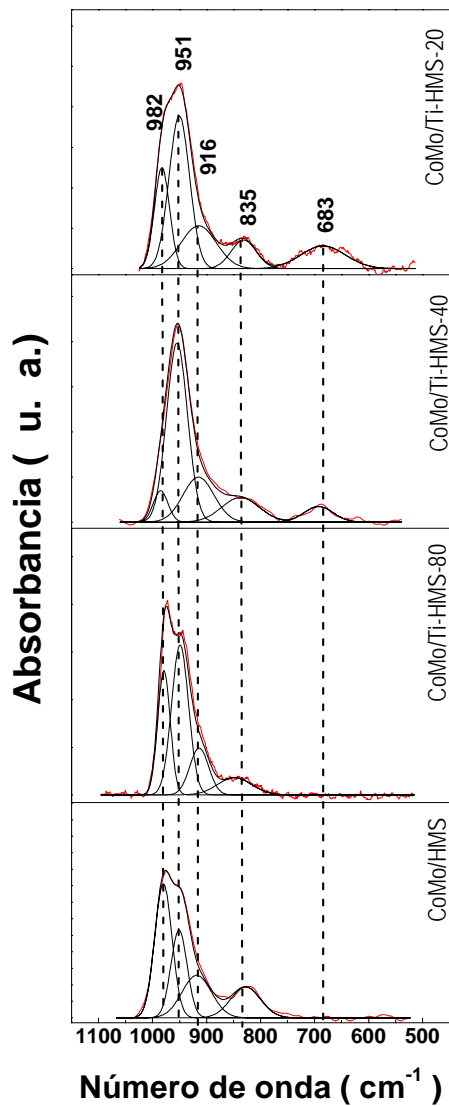


Figura 22. Espectro Raman de los catalizadores CoMo/HMS y CoMo/Ti-HMS-(x) calcinado.

La banda que aparece a  $982\text{ cm}^{-1}$  puede ser atribuida a vibraciones Mo-O-Mo (**129-130**). Muchos autores, con ayuda de diversas técnicas de caracterización, han asociado esta banda a la presencia de cúmulos de molibdeno. La banda que aparece a  $951\text{ cm}^{-1}$  puede ser atribuida a la vibración simétrica  $M=O_T$ , asociado con las especies de  $Mo_7O_{24}^{6-}$  en coordinación octaédrica (**131**). La banda que aparece a  $916\text{ cm}^{-1}$  puede ser atribuida a la presencia de especies de  $Mo_8O_{26}^{4-}$  en coordinación tetraédrica (**132**).

La banda que aparece a  $835\text{ cm}^{-1}$  es asignada corresponde a la vibración antisimétrica de Mo-O-Mo, Por ultimo, la banda que aparece a  $683\text{ cm}^{-1}$  en los catalizadores con un contenido de titanio de Si/Ti=40 y 20 es atribuida a especies de Mo en la fase  $MoO_3$  distorsionada. La presencia de estas especies en estos dos catalizadores (Si/Ti=40 y 20) también ha sido asignada a especies de  $Mo=O_T$ . Por otra parte, la técnica Raman es muy sensible, y no tiene limitante en cuanto al tamaño y morfología de las especies de Mo presentes, de esta manera fue posible detectar las especies de  $MoO_3$  distorsionada que aparecieron en los dos catalizadores con el mayor contenido de titanio.

Podemos concluir que la presencia de titanio promueve la formación de especies de Mo con una alta dispersión. También podemos notar que el efecto del contenido de titanio sobre la formación de polimolibdatos ( $835\text{ cm}^{-1}$ ) y de especies de  $Mo_8O_{26}^{4-}$  ( $916\text{ cm}^{-1}$ ) no es lineal, y podemos notar que la presencia de estas especies disminuye a contenidos bajos de titanio (Si/Ti=80) y se incrementa notablemente a contenidos intermedios y a contenidos altos de titanio (Si/Ti=40 y 20). Las intensidades de estas bandas sigue el orden: CoMo/Ti-HMS-80 < CoMo/Ti-HMS-20 < CoMo/HMS < CoMo/Ti-HMS-40.

Por último, podemos notar que en los materiales que contienen titanio las especies  $M=O_T$  aumentan considerablemente, en comparación con las especies Mo-O-Mo. En el catalizador CoMo/Ti-HMS-40 se observó la mayor cantidad de especies de molibdeno con enlaces terminales ( $M=O_T$ ). Comparando las bandas a  $982$  y  $951\text{ cm}^{-1}$  se puede establecer la relación

entre los enlaces  $(M=O_T)/(Mo-O-Mo)$ , y esta relación nos puede indicar qué tan regulares (en su forma) son las especies soportadas de Mo. La presencia de una cantidad mayor de enlaces terminales entre el molibdeno y el oxígeno ( $M=O_T$ ) en comparación con los enlaces de bulto ( $Mo-O-Mo$ ), indica la presencia de partículas de molibdeno quebradas ó irregulares.

La importancia en la catálisis heterogénea de la presencia de especies de  $M=O_T$ , en comparación con los enlaces de bulto ( $Mo-O-Mo$ ), radica en investigaciones realizadas por T. Halachev y col (133). Estos autores estudiaron los catalizadores de NiW soportados sobre  $\gamma-Al_2O_3$  modificado con concentraciones variables de  $P_2O_5$ . Los catalizadores fueron evaluados en la hidrodesulfurización de tiofeno. Los autores encontraron que con el aumento en la concentración de  $P_2O_5$  incrementa el grado de polimerización de las especies de W. Los autores observaron que al incrementar el contenido de  $P_2O_5$  en los catalizadores aumenta la cantidad de enlaces de bulto de W ( $W-O-W$ ). El grupo encontró una dependencia entre la hidrodesulfurización de tiofeno y la relación de los enlaces  $(W=O_T)/(Wo-O-Wo)$ .

En nuestros catalizadores la relación de los enlaces  $(M=O_T)/(Mo-O-Mo)$  sigue el orden: CoMo/HMS (0.61) < CoMo/Ti-HMS-80 (1.8) < CoMo/Ti-HMS-20 (3.27) < CoMo/Ti-HMS-40 (6.16). Esto indica que la presencia de titanio favorece la formación de especies irregulares de molibdeno, esto se ve claramente por el aumento de los enlaces  $M=O_T$  y la disminución de los enlaces  $Mo-O-Mo$  en la presencia de titanio, mientras que en el material libre de titanio se observan predominantemente enlaces del tipo  $Mo-O-Mo$ .

Nosotros regresaremos a este punto en la parte de la discusión de la actividad catalítica. Nuevamente, el efecto del contenido de titanio no es lineal.

### 6.2.8 Espectroscopia DRIFT de NH<sub>3</sub> adsorbido sobre los catalizadores.

La acidez de los catalizadores CoMo/HMS y CoMo/Ti-HMS-(x) en estado calcinado se estudió por espectroscopia DRIFT de NH<sub>3</sub> adsorbido a temperatura ambiente. La Figura 23 muestra los espectros DRIFTS de las muestras CoMo/HMS y CoMo/Ti-HMS-(x). La Tabla 9 muestra la posición de las bandas observadas por DRIFTS de la adsorción del NH<sub>3</sub> sobre los soportes HMS y Ti(x)-HMS, así como el área relativa de cada banda (el área fue calculada por la integración de las bandas obtenidas por la descomposición en Gaussianas de los espectros).

**Tabla 9.** Posición de las bandas DRIFTS de la adsorción del NH<sub>3</sub> observadas en los soportes

Sitios ácidos	Catalizador CoMo sobre:			
	HMS	Ti-HMS-80	Ti-HMS-40	Ti-HMS-20
Lewis $\delta_{si}(\text{NH}_3)$	1285 (0.2) <sup>a</sup>	1234 (0.1) <sup>a</sup> 1294 (0.3) <sup>a</sup>	1269 (0.6) <sup>a</sup>	1267 (0.7) <sup>a</sup>
		1373 (0.1) <sup>a</sup>	1354 (0.2) <sup>a</sup>	1357 (0.3) <sup>a</sup>
Brønsted $\delta_{asi}(\text{NH}_4^+)$	1459 (1.7) <sup>a</sup>	1458 (3.1) <sup>a</sup>	1469 (3.6) <sup>a</sup>	1466 (2.6) <sup>a</sup>
	1548 (0.5) <sup>a</sup>	1546 (1.2) <sup>a</sup>	1562 (3.8) <sup>a</sup>	1560 (3.1) <sup>a</sup>
Lewis $\delta_{asi}(\text{NH}_3)$	-	1629 (0.1) <sup>a</sup>	-	-
Brønsted $\delta_{si}(\text{NH}_4^+)$	1688 (0.1) <sup>a</sup>	1692 (0.3) <sup>a</sup>	1695 (0.2) <sup>a</sup>	1695 (0.3) <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Área de los picos respectivos determinados de la deconvolución en Gaussianas, este valor es dado entre paréntesis.

Las bandas de adsorción presentes entre 1267-1285 cm<sup>-1</sup> y la banda que aparece a 1234 cm<sup>-1</sup> corresponden a la vibración simétrica de NH<sub>3</sub> adsorbido en sitios ácidos de Lewis. La banda que aparece alrededor de 1629 cm<sup>-1</sup> corresponden a la vibración antisimétrica de NH<sub>3</sub> adsorbido sobre sitio ácido de Lewis.

La banda de adsorción que aparece alrededor de 1468 y las bandas que aparecen entre 1546-1562 cm<sup>-1</sup> corresponden a la vibración simétrica (H-N-H) de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbido sobre sitios ácidos de Brønsted. Las bandas de absorción que aparecen alrededor de 1691 cm<sup>-1</sup> son



asociadas a la vibración antisimétrica (H-N-H) de  $\text{NH}_4^+$  adsorbido sobre sitios ácidos de Brønsted.

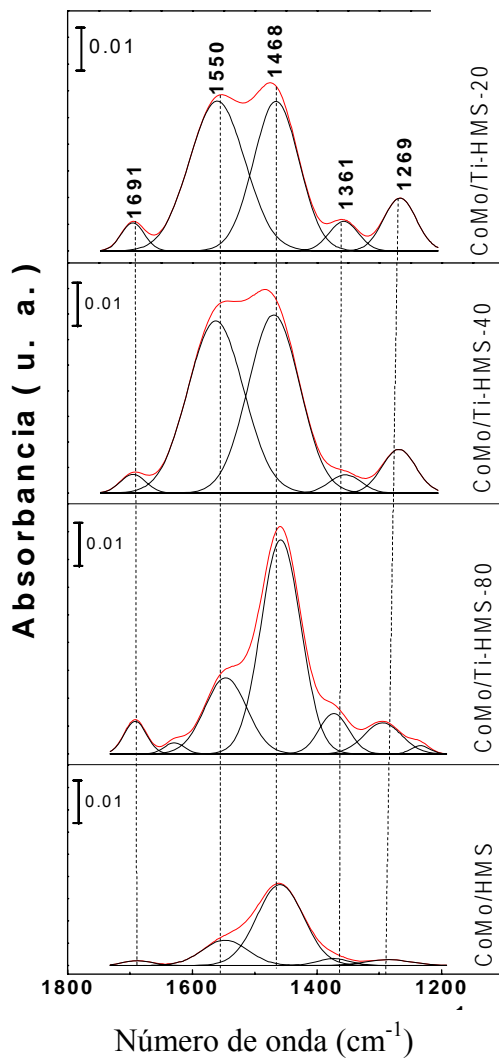


Figura 23. Espectros DRIFT de  $\text{NH}_3$  adsorbido sobre los soportes HMS y Ti(x)-HMS

La acidez total de Brønsted aumenta en el siguiente orden: HMS < Ti-HMS-80 < Ti-HMS-20 < Ti-HMS 40, mientras que el total de sitios ácidos de Lewis aumenta ligeramente en los materiales que contienen titanio, en comparación con el material libre de titanio (Tabla 9). La acidez total de Lewis es prácticamente la misma para todos los materiales que contienen titanio (0.6-0.7 unidades). Uno puede concluir que la acidez de Brønsted aumenta considerablemente con la presencia de titanio.

### **6.2.9 Espectros de FTIR de piridina adsorbida sobre los catalizadores sulfurados**

Los espectros de FTIR de piridina adsorbida sobre los catalizadores sulfurados son presentados en la Figura 24. La identificación de las bandas se hizo siguiendo la asignación publicada por X. Wang y Col. **(134-136)**.

Las bandas intensas centradas en  $1448\text{ cm}^{-1}$  y  $1599\text{ cm}^{-1}$  pertenecen a las vibraciones simétrica y antisimétrica de piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Lewis (L), respectivamente. La banda débil a  $1488\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la contribución de la vibración simétrica de ambos sitios ácidos de L y Brønsted (B). El hombro que aparece aproximadamente a  $1585\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración antisimétrica de piridina adsorbida sobre sitios de ácidos de L.

Nosotros podemos notar la ausencia de la banda a  $1538\text{ cm}^{-1}$  generalmente asignada a la vibración antisimétrica de sitios ácidos de B. Sin embargo, el hombro ancho observado aproximadamente a  $1633\text{ cm}^{-1}$  normalmente es asignado a la vibración simétrica de piridina adsorbida sobre sitios ácidos de B, y en nuestros espectros este hombro es claramente observado. La ausencia de la vibración antisimétrica a  $1538\text{ cm}^{-1}$  es muy probablemente debida a la desgasificación de las muestras antes de la medición del espectro. Este tratamiento conduce a la remoción de grupos  $-\text{SH}$  y  $-\text{OH}$  y la señal de los sitios ácidos de B decrece fuertemente.

Los valores de las áreas de las bandas 1633  $\text{cm}^{-1}$  (B) y 1448  $\text{cm}^{-1}$  (L) están dados en la Tabla 10. Es obvio que la incorporación de iones de titanio dentro de la estructura del material HMS incrementa fuertemente la acidez de B y L de las muestras en comparación con la muestra libre de Ti. Podemos notar que la más alta acidez (ambas, B y L) pertenece a la muestra con una relación molar de Si/Ti=40.

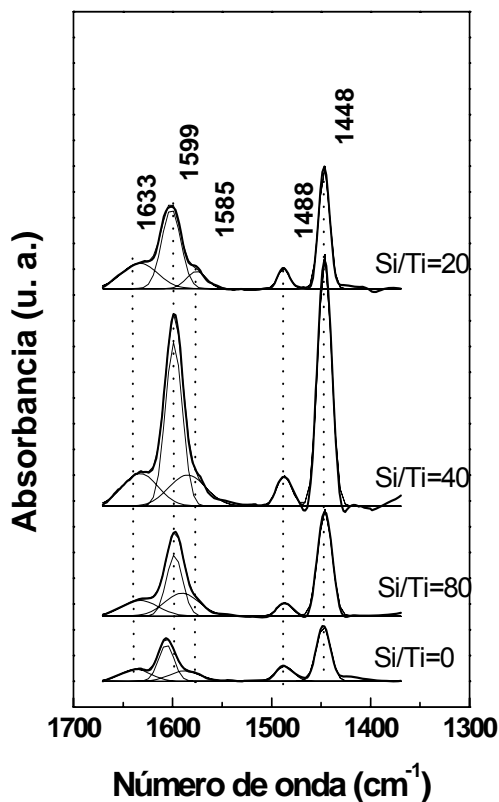


Figura 24. Espectro FTIR de piridina adsorbida sobre los catalizadores sulfurados.

**Tabla 10.** Áreas relativas de las bandas  $1633\text{ cm}^{-1}$  (B) y  $1448\text{ cm}^{-1}$  (L) de piridina adsorbida sobre los catalizadores sulfurados

Acidez	Muestra			
	CoMo/HMS	CoMo/Ti-HMS 80	CoMo/Ti-HMS 40	CoMo/Ti-HMS 20
Brönted ( $1633\text{ cm}^{-1}$ )	0.85	1.35	2.78	2.18
Lewis ( $1448\text{ cm}^{-1}$ )	2.69	5.60	11.14	4.11

Podríamos pensar en la existencia de vacancias de azufre asociadas con los iones de Co y Mo debido a que todos los materiales presentan una alta acidez de L. El fuerte incremento en la acidez de L de la muestra con una relación molar de Si/Ti=40 indica que el número de vacancias de azufre en esta muestra es más alto en comparación con las otras muestras.

Estos resultados son congruentes con los resultados de FTIR de NO adsorbido sobre los catalizadores sulfurados, que revelaron que las intensidades de las bandas asociadas con la adsorción de NO sobre las especies sulfuradas de Co y Mo son más altas en esta muestra.

Uno puede notar que el orden de la cantidad de especies de Co sulfuradas y oxidadas, determinadas por la adsorción de NO, coincide con el orden observado en los sitios ácidos de L.

### **6.2.10 Espectroscopia de FTIR de NO adsorbido.**

#### **6.2.10.1 Catalizadores calcinados.**

La adsorción de NO es una técnica ampliamente usada para determinar la naturaleza y propiedades de los iones expuestos ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , etc) en los catalizadores de hidrotratamiento, ya sea en el estado oxidado o sulfurado. Las frecuencias en infrarrojo de la molécula de NO adsorbida sobre los iones de los metales soportados, así como los cambios

en las posiciones de estas frecuencias, nos dan información acerca del estado de oxidación de los metales soportados y del grado de dispersión de las especies soportadas. Una de las características más importantes de la adsorción de esta molécula es que provee información independiente y simultánea sobre los sitios de adsorción asociados a los iones de las especies metálicas soportadas.

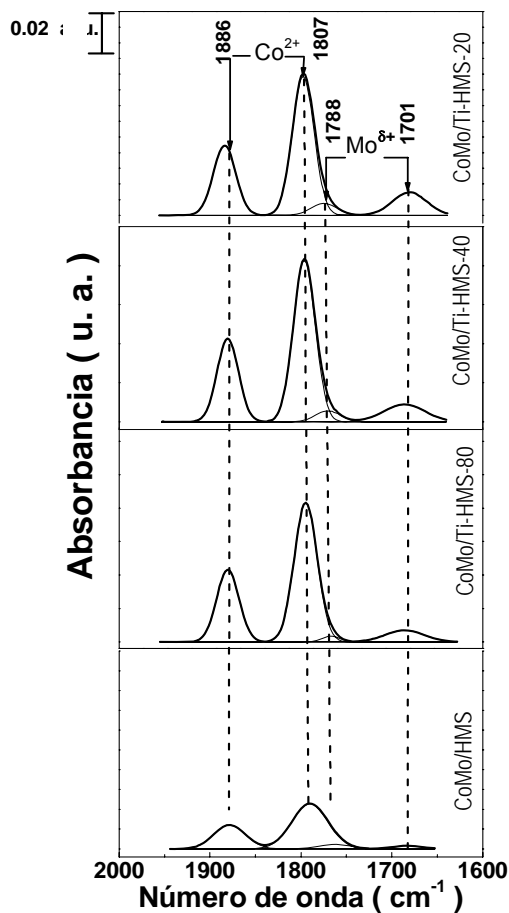


Figura 25. Espectros FTIR de NO adsorbido sobre los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) en estado oxidado

El molibdeno soportado como óxido se encuentra presente como  $\text{Mo}^{6+}$ . La molécula de NO no se adsorbe sobre esta especie (122). Sin embargo, después de ser sometidos a un tratamiento de reducción (formación de sitios  $\text{Mo}^{5+, 4+}$ ), la molécula de NO puede adsorberse sobre los sitios reducidos en la forma de especies de dinitrocil, dando como resultado las vibraciones simétrica y antisimétrica y que aparecen alrededor de  $1800\text{-}1815\text{ cm}^{-1}$  y  $1700\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (15, 124-125, 137-142).

La adsorción de óxido nítrico sobre iones de  $\text{Co}^{2+}$  da origen a la banda alrededor de  $1800\text{-}1880\text{ cm}^{-1}$ , correspondientemente al modo vibracional simétrico (56, 71, 143-146) y otra más alrededor de  $1750\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al modo vibracional antisimétrico (125, 147). Esto significa que cuando los iones de  $\text{Co}^{2+}$  y los reducidos de  $\text{Mo}^{\delta+}$  ( $5 \geq \delta \geq 4$ ) están presentes, la vibración antisimétrica del NO adsorbido sobre los iones de  $\text{Co}^{2+}$  se sobrepone con la vibración simétrica del NO adsorbido sobre las especies de Mo reducidas ( $\text{Mo}^{\delta+}$ ) y en lugar de observar cuatro bandas, solamente se observaran tres bandas bien definidas.

La Figura 25 muestra la descomposición en Gaussianas de los espectros de FT-IR de NO adsorbido sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS en estado oxidado. En la Tabla 11 se presentan las frecuencias correspondientes a las vibraciones de NO adsorbido sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS.

**Tabla 11.** Posición de las bandas FTIR de la adsorción de NO sobre los catalizadores calcinados CoMo/Ti-HMS-(x) en estado oxidado

Catalizador	Especies de $\text{Co}^{2+}$		Especies de $\text{Mo}^{\delta+}$	
	Simétrica	Antisimétrica	Simétrica	Antisimétrica
CoMo/HMS	1886	1807	1788	1701
CoMo/Ti-HMS-80	1886	1807	1788	1701
CoMo/Ti-HMS-40	1889	1807	1788	1701
CoMo/Ti-HMS-20	1892	1807	1788	1701

En la Figura 25 se puede observar que todos los catalizadores presentan una fuerte banda doble alrededor de 1886 y de 1807  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden al modo vibracional simétrico y antisimétrico de NO adsorbido sobre iones de Co, respectivamente. La presencia de esta banda doble es un indicativo de la existencia de iones de  $\text{Co}^{2+}$  sobre la superficie. La presencia de la banda doble alrededor de 1788  $\text{cm}^{-1}$  y 1701  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde a la vibración simétrica y antisimétrica de NO adsorbido sobre sitios de Mo reducidos ( $\text{Mo}^{\delta+}$ ). Estos sitios de  $\text{Mo}^{\delta+}$  son generados durante el proceso de la desgasificación en alto vacío.

La banda alrededor de 1886  $\text{cm}^{-1}$  (simétrica), observada en las muestras CoMo/HMS y CoMo/Ti-HMS-80, es cambiada ligeramente a frecuencias más altas comparada con los materiales con el más alto contenido de titanio (Tabla 11). Esta banda aparece a 1889  $\text{cm}^{-1}$  para el material CoMo/Ti-HMS-40 y a 1892  $\text{cm}^{-1}$  para el material CoMo/Ti-HMS-20. Esto puede ser debido a los cambios en el ambiente de las especies de Co donde se adsorbe el NO (61).

Adicionalmente, con el incremento de titanio se observan cambios en las intensidades de las bandas de NO adsorbido sobre Mo y Co. Todos los catalizadores que contienen titanio presentan una cantidad mayor de NO adsorbido sobre las especies de Mo y Co, en comparación con el catalizador libre de titanio. La cantidad de NO adsorbida sobre las especies de  $\text{Co}^{2+}$  sigue el orden: CoMo/Ti-HMS-40 > CoMo/Ti-HMS-20 > CoMo/Ti-HMS-80 > CoMo/HMS. Este orden coincide con los resultados observados por DRS. Podemos notar que el efecto del contenido de titanio sobre la adsorción de NO no es lineal.

La cantidad de NO adsorbida sobre las especies de  $\text{Mo}^{\delta+}$  sigue el orden: CoMo/Ti-HMS-20 > CoMo/Ti-HMS-40 > CoMo/Ti-HMS-80 > CoMo/HMS. El incremento de la cantidad de NO adsorbido en los materiales con un contenido de titanio puede ser atribuido a un incremento significativo en la dispersión de las especies de Co y Mo, o la formación de nuevos sitios de adsorción de NO sobre las especies de Co y Mo.

### **6.2.10.2 Catalizadores sulfurados.**

Es bien conocido que los catalizadores de HDS trabajan en el estado sulfurado. Para obtener información sobre el grado de dispersión de las especies de Co y Mo en el estado activado, se utilizó la adsorción de NO sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS sulfurados y su análisis mediante FTIR. Uno de los factores más importantes de la adsorción de esta molécula es que proporciona información independiente y simultánea sobre los sitios de adsorción asociados a las especies de Co y Mo (en este caso) en el estado oxidado y sulfurado.

Uno de los efectos importantes que sucede en los catalizadores sulfurados es que las bandas de adsorción de NO observadas en FTIR se desplazan a frecuencias más bajas, en comparación con los materiales en el estado oxidado. Estas diferencias observadas son una consecuencia de las electronegatividades entre el oxígeno y el azufre. La baja electronegatividad del azufre provocará una densidad electrónica más alta en los iones de Mo y Co, y entonces ocasiona una mayor retrodonación de electrones de los iones de Co y Mo para el orbital  $\pi^*$  del NO, por lo que la fuerza de enlace disminuye y, por tanto, disminuye la energía vibracional, de aquí la observación de un decremento en la frecuencia de las vibraciones de las bandas de NO adsorbido sobre los metales de transición sulfurados. Bajo este planteamiento, es posible distinguir la presencia de especies sulfuradas y oxidadas sobre la superficie.

En el caso de Mo, la distinción de la adsorción de NO adsorbido sobre especies oxidadas o sulfuradas es relativamente fácil, debido a que en el estado oxidado el molibdeno generalmente se encuentra como  $\text{Mo}^{6+}$  (en algunos casos existe una pequeña proporción de molibdeno como  $\text{Mo}^{5+}$ ), mientras que en el estado sulfurado el molibdeno se encuentra como  $\text{Mo}^{4+}$ , y la adsorción de NO se da con facilidad sobre los iones de  $\text{Mo}^{4+}$ . En nuestro caso, como indican los resultados de la adsorción de NO sobre los materiales calcinados y



su análisis por FTIR, se observa la presencia de una pequeña proporción de especies reducidas de Mo ( $\text{Mo}^{+\delta}$ ), generados por el proceso de la desulfuración de las muestras en alto vacío, esto probablemente debido por una alta dispersión de las especies de Mo.

Caso contrario a las especies de Mo, las especies de Co sulfuradas presentan un fuerte desplazamiento de las vibraciones simétrica y antisimétrica de especies de dinitrosil adsorbido sobre de  $\text{Co}^{2+}$  hacia longitudes de onda inferiores (de hasta  $40 \text{ cm}^{-1}$ ), en comparación con estas vibraciones en estado de especies de cobalto oxidadas.

La Figura 26 muestra la descomposición en Gaussianas de los espectros de FT-IR de NO adsorbido sobre los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) en estado sulfurado. En la Tabla 12 se presentan las frecuencias correspondientes a las vibraciones de NO adsorbido sobre los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) en estado sulfurado.

**Tabla 12.** Posición de las bandas FTIR de la adsorción de NO sobre los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) en estado sulfurado.

Catalizador	Especies de Co				Especies de $\text{Mo}^{(4+)}\text{S}_2$	
	Co-O		Co-S		Sim.	Asim.
	Sim.	Asim.	Sim.	Asim.		
CoMo/HMS	1879	1803	1862	1791	1750	1618
CoMo/Ti-HMS-80	1873	1803	1862	1791	1750	1657
CoMo/Ti-HMS-40	1873	1803	1862	1791	1750	1657
CoMo/Ti-HMS-20	1873	1803	1862	1791	1750	1618

En la Figura 26 se observan dos bandas intensas alrededor de  $1870 \text{ cm}^{-1}$  y  $1780 \text{ cm}^{-1}$  que son asignadas a la vibración simétrica y antisimétrica, respectivamente, de NO adsorbido sobre las especies de Co. La deconvolución de estas bandas indica que no todas las especies de cobalto están sulfuradas.

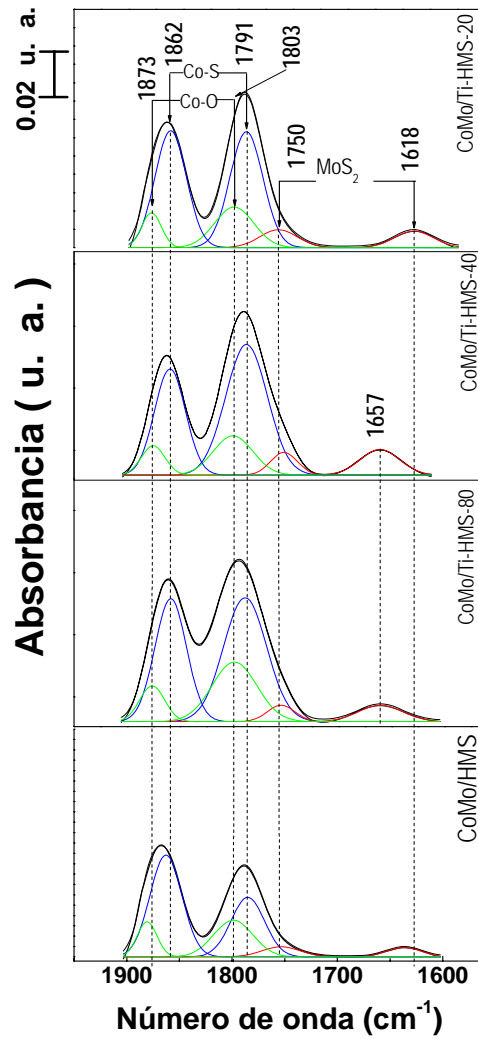


Figura 26. Espectros FTIR de NO adsorbido sobre los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) sulfurados.

Entonces, las bandas centradas en  $1862\text{ cm}^{-1}$  y  $1791\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración simétrica y antisimétrica respectivamente, de NO adsorbido sobre las especies sulfuradas de Co (CoS) (2, 56, 148-150). Las bandas centradas en  $1873\text{ cm}^{-1}$  y  $1803\text{ cm}^{-1}$  fueron asignadas a la vibración simétrica y antisimétrica respectivamente, de NO adsorbido sobre las especies oxidadas de Co (CoO).

Aparte, las bandas son bastante anchas, lo que indica la presencia de partículas/especies de cobalto de forma y tamaño diferente, con un número distinto de átomos de borde y átomos en los vértices, que participan en la adsorción de NO y que contribuyen a la formación de las bandas anchas. De estas observaciones, surge una pregunta importante, ¿dónde están situados los iones oxidados de cobalto?, ¿Estos átomos participan en la famosa fase “CoMoS”? o ¿estos átomos oxidados se sitúan sobre la superficie de las partículas de cobalto semi-sulfuradas? También existe otra posibilidad (según las intensidades de las bandas observadas), donde la mayoría de las especies de cobalto están completamente sulfuradas y una parte pequeña de las especies de cobalto, debido a su tamaño y a la interacción particular con el soporte, permanecen en su forma oxidada y contribuyen a la banda de NO adsorbido sobre las especies de cobalto en estado oxidado. Por el momento no podemos dar respuesta acertada a estas preguntas. También no queda claro cual es el papel que desempeña la presencia de estas especies oxidadas en la actividad catalítica de las reacciones de HDS. Las respuestas a estas preguntas podrían dar conocimiento adicional sobre el (los) sitio(s) activo(s) y sobre el mecanismo de las reacciones en la HDS.

Sin embargo, la intensidad de las bandas de las especies oxidadas de cobalto sigue el orden: CoMo/Ti-HMS-40 > CoMo/Ti-HMS-20 > CoMo/Ti-HMS-80 > CoMo/HMS. Este mismo orden fue observado respecto a las intensidades (áreas) de las bandas asignadas a especies oxidadas más especies sulfuradas de cobalto. Este resultado es un indicativo de la dispersión general de las especies de cobalto en las muestras CoMo/Ti(x)-HMS. Caso contrario a las especies de cobalto, las especies de Mo fueron totalmente sulfuradas. Las

bandas centradas en  $1750\text{ cm}^{-1}$  y  $1618\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a la vibración simétrica y antisimétrica respectivamente, de NO adsorbido sobre las especies de  $\text{MoS}_2$  (**56, 150-152**). Uno puede notar que las intensidades de estas bandas son mucho más bajas que las intensidades de NO adsorbido sobre las especies de cobalto. puede concluir, teniendo en mente que el contenido de Mo es mucho más alto que el contenido de Co y la dispersión de las especies de Mo es relativamente alta ya que por DRX no se han detectado partículas grandes de  $\text{MoO}_3$ , que la adsorción de NO toma lugar predominante sobre las especies de cobalto. También se puede observar que las bandas de NO adsorbido sobre las especies de  $\text{MoS}_2$  son bastante anchas, lo cual es un indicativo de la presencia de partículas de  $\text{MoS}_2$  de diferentes tamaños y formas. Incluso, otra posibilidad es que muchos de los iones de Mo esten cubiertos por los iones de Co, esto debido al método de preparación de los catalizadores.

En los espectros de FTIR de la adsorción de NO sobre las especies de Mo sulfuradas podemos observar un pequeño desplazamiento en la frecuencia de la banda antisimétrica de los catalizadores sulfurados  $\text{CoMo/Ti-HMS-80}$  y  $\text{CoMo/Ti-HMS-40}$ . Este cambio indica que en estas dos muestras la retrodonación de electrones de Mo al orbital del antienlace de NO es más alta que en las muestras  $\text{CoMo/Ti-HMS-20}$  y  $\text{CoMo/HMS}$ . Uno podría esperar una diferencia en las actividades catalíticas entre estos dos grupos de catalizadores. Además, la intensidad de estas bandas es más alta para el catalizador  $\text{CoMo/Ti-HMS-20}$  en comparación con los otros catalizadores estudiados, esto podría indicar que la dispersión de las especies de Mo es más alta en este catalizador. Entonces, las intensidades de estas bandas sigue el orden  $\text{CoMo/Ti-HMS-20} > \text{CoMo/Ti-HMS-40} > \text{CoMo/Ti-HMS-80} > \text{CoMo/HMS}$ . Podemos notar que este orden no coincide con el orden observado en la dispersión de las especies de cobalto.

### 6.2.11 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X.

Los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS fueron caracterizados por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de los catalizadores calcinados, sulfurados y usados en la reacción del 4-etil, 6-metil dibenzotiofeno. Los espectros de XPS proporcionan información acerca del estado químico de los elementos y de las proporciones relativas en la superficie de los componentes presentes.

#### 6.2.11.1 Catalizadores calcinados y recién sulfurados.

Las figuras 27 y 28 muestran los espectros XPS para Mo 3d (a) y Co (b) de los catalizadores calcinados y recién sulfurados, respectivamente. Las energías de ligadura (EL) para el Mo 3d<sub>5/2</sub>, Co 2p<sub>3/2</sub>, Ti 2p<sub>3/2</sub> y S 2p (en los sulfuros) correspondientes a las muestras calcinadas y recién sulfuradas son presentadas en la Tabla 13 y 14, respectivamente.

**Tabla 13.** Energías de ligadura (eV) de los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) en el estado oxidado.

Muestra	Mo 3d <sub>5/2</sub>	Co 2p <sub>3/2</sub>	Ti 2p <sub>3/2</sub>
CoMo/HMS	232.60	780.4 782.6	-
CoMo/Ti-HMS-80	232.70	781.1	459.9
CoMo/Ti-HMS-40	232.40	781.5	460.0
CoMo/Ti-HMS-20	232.87	781.8	459.8

**Tabla 14.** Energías de ligadura (eV) de los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) recién sulfurados.

Muestra	Si 2p	Mo 3d <sub>5/2</sub>	Co 2p <sub>3/2</sub>	Ti 2p <sub>3/2</sub>	S 2p
CoMo/HMS	103.4	227.61	778.2 780.9	-	161.2
CoMo/Ti-HMS-80	103.4	228.01	778.1 780.8	459.9	161.1
CoMo/Ti-HMS-40	103.3	228.18	778.1 780.6	460.0	161.3
CoMo/Ti-HMS-20	103.4	227.60	778.1 780.5	459.8	161.2

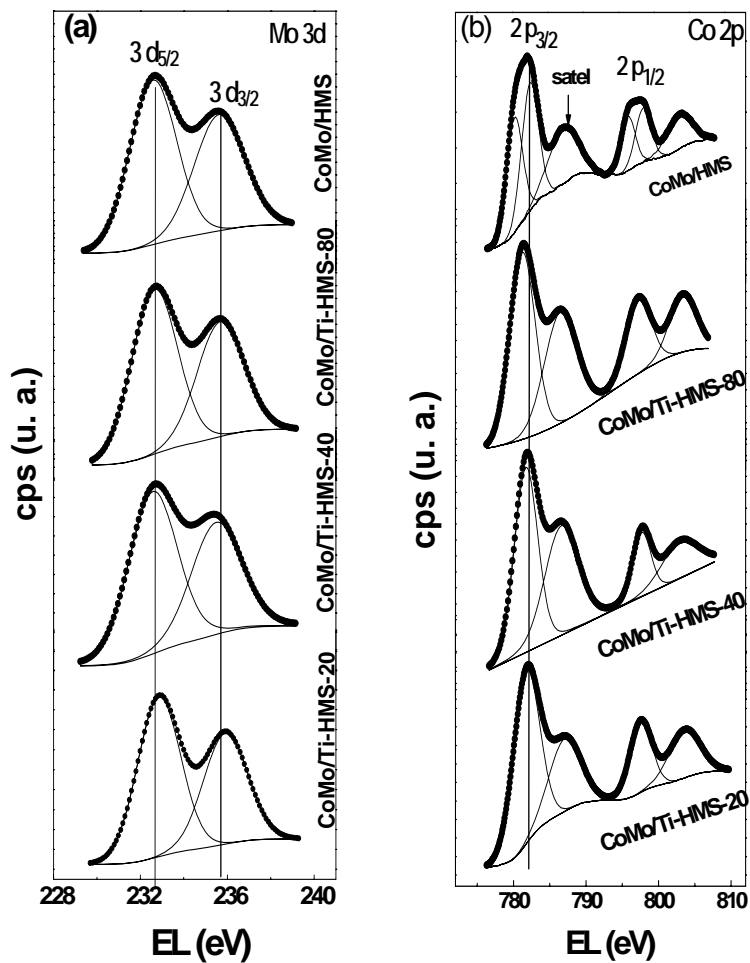


Figura 27. Espectro XPS de los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) en estado calcinado de: (a) Mo 3p y (b) Co 2p.

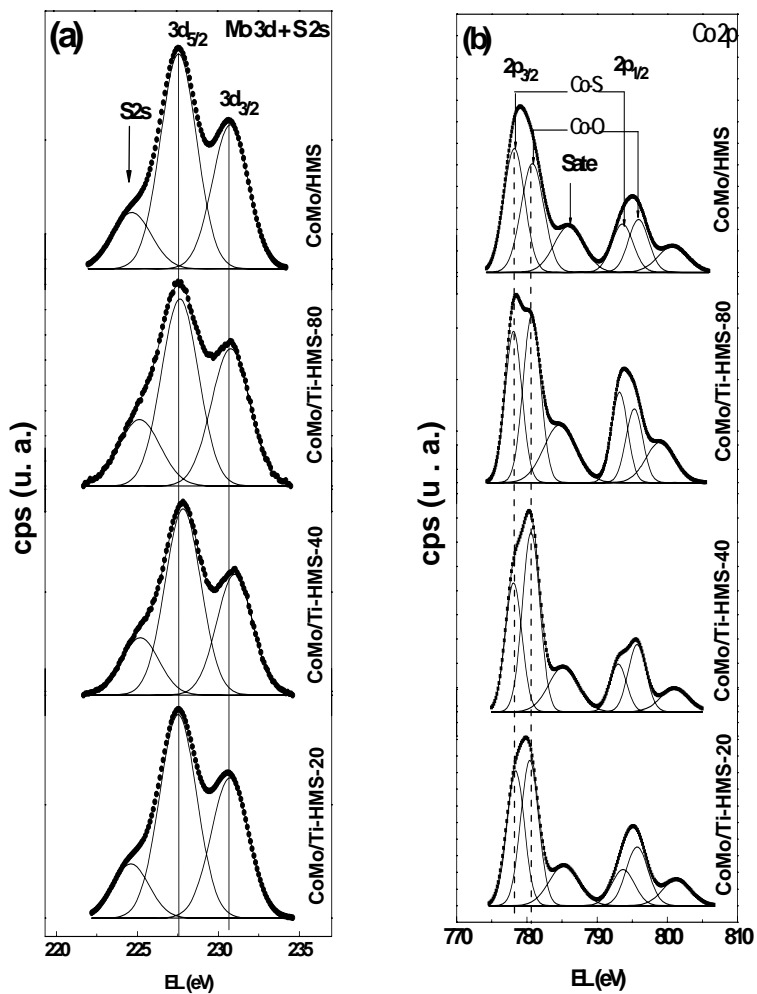


Figura 28. Espectro XPS de los catalizadores CoMo/Ti-HMS(x) recién sulfurados de: (a) Mo 3p y S 2s; (b) Co 2p.

En los catalizadores calcinados, los valores de las EL obtenidas para el  $\text{Mo}_3\text{d}_{5/2}$  son muy cercanas al valor de  $\text{MoO}_3$  (**161**). Uno puede notar que en la presencia de Ti disminuyen los valores de las EL, en comparación con el catalizador calcinado libre de titanio. La EL más baja se observa en el catalizador con una relación molar de  $\text{Si/Ti}=40$ . Estos resultados implican que en este catalizador existe algún exceso de electrones en los iones de Mo en comparación con los otros catalizadores con un contenido de titanio.

Los cambios en los valores de la EL de los iones de  $\text{Mo}^{6+}$  también podrían reflejar la presencia de partículas de molibdeno de diferente tamaño y forma, como es indicado por los resultados de DRS en el intervalo de UV.

Las relaciones atómicas superficiales  $\text{Co/Si}$ ,  $\text{Mo/Si}$ ,  $\text{S}/(\text{Mo}+\text{Co})$ ,  $\text{Ti/Si}$ ,  $\text{Co/Mo}$  y el grado de sulfuración (en los sulfuros) correspondientes a las muestras calcinadas y recién sulfuradas son presentadas en las Tablas 15 y 16, respectivamente.

**Tabla 15.** Relaciones atómicas de los catalizadores  $\text{CoMo/Ti-HMS-(x)}$  en el estado oxidado.

<b>Muestra</b>	<b>Mo/Si at</b>	<b>Co/Si at</b>	<b>Ti/Si at</b>	<b>Co/Mo at</b>
CoMo/HMS	0.011	0.0062	0.0	0.56
CoMo/Ti-HMS-80	0.017	0.0144	0.012	0.85
CoMo/Ti-HMS-40	0.018	0.0209	0.022	1.16
CoMo/Ti-HMS-20	0.019	0.0202	0.031	1.06



**Tabla 16.** Relaciones atómicas y grado de sulfuración de los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) recién sulfurados.

Muestra	Mo/Si at	Co/Si at	Ti/Si at	Co/Mo at	$\frac{Co - S(778.1eV)}{Co - O(780.5eV)}$ relación	S/(Mo+Co) at
CoMo/HMS	0.013	0.0071	-	0.55	1.11	1.23
CoMo/Ti-HMS-80	0.017	0.0109	0.008	0.64	0.97	1.41
CoMo/Ti-HMS-40	0.019	0.0203	0.012	1.06	0.72	1.34
CoMo/Ti-HMS-20	0.022	0.0207	0.019	0.94	0.81	1.16

Uno puede notar que la cantidad de iones de  $Mo^{6+}$  expuestos en la superficie en los materiales calcinados incrementa gradualmente con el incremento en el contenido de titanio. Obviamente, la presencia de titanio incrementa la dispersión de las especies soportadas. Nosotros podemos notar que el efecto de los iones de titanio sobre el incremento de los iones de Co expuestos en la superficie es más fuerte que sobre las especies de Mo. La muestra CoMo/Ti-HMS-40 muestra el mayor valor de Co/Si. Los valores de Co/Mo siguen la misma tendencia y nuevamente el valor más alto es observado en la muestra CoMo/Ti-HMS-40. Es interesante tener en cuenta que incrementa la cantidad de iones de Ti expuestos en la superficie con el aumento en el contenido de titanio, como era de esperar, pero en los catalizadores calcinados la relación Ti/Si es mucho más alta que en comparación con los puros soportes. Este enriquecimiento de la superficie con iones de Ti toma lugar durante el complejo proceso fisicoquímico que ocurre durante la impregnación y calcinación de los catalizadores.

Como se ve en la Figura 27 (b), la señal Co  $2p_{3/2}$  para el catalizador calcinado libre de titanio (CoMo/HMS) presenta dos contribuciones, una a un valor de EL alrededor de 782.70 eV y otro en menor proporción alrededor de 780.40 eV. La EL a 782.70 eV corresponde a la presencia de especies de  $Co^{2+}$  en simetría octaédrica del CoO (**153-155**). La energía de ligadura alrededor de 780.40 eV es asignada a especies de  $Co^{2+}$  en simetría tetraédrica y son

asociados a la presencia de  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  (**154-155**). La presencia de  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  ya fue evidenciada por DRS UV-vis. La señal que corresponde a especies de Co con una simetría tetraédrica desaparece en las muestras que contienen titanio. Esto afirma que la presencia de titanio inhibe la formación del compuesto  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . Esto ya fue bien argumentado por DRS UV-vis, donde observamos que en la presencia de titanio desaparece la banda triple de absorción centrada en 578 nm, asignada a la presencia del compuesto  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . No se observó el pico alrededor de 779 eV, que es característico a la fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (**97**).

Aparte, el valor más alto de la EL para el Co es observado en la muestra que contiene la mayor concentración de titanio. Estos resultados pueden ser explicados por la presencia de alguna pequeña proporción de iones de  $\text{Co}^{3+}$  en esta muestra. El incremento general observado en los valores de la EL de los iones de cobalto con el incremento en la concentración de titanio, puede ser causado por una transferencia de electrones del Co al Ti o al Mo. Si la transferencia de electrones se da desde el Co hacia el Ti, los valores de la EL correspondiente a los iones  $\text{Ti}^{4+}$  deberían mostrar cambios significativos. Sin embargo, los valores de la EL correspondiente a los iones  $\text{Ti}^{4+}$  prácticamente no cambian, mientras que los valores de la EL que corresponden a los iones de Mo disminuyen. Parece ser que la transferencia de electrones es desde los iones de Co a los iones de Mo. En resumen, la transferencia de electrones puede ser debida a dos razones principalmente; (i) el caso donde la transferencia de electrones ocurra por la existencia de un contacto íntimo entre los iones de Co con los iones de Mo, (ii) que la transferencia de electrones tome lugar por la existencia de una redistribución de la densidad electrónica entre las especies de Co y el soporte. Esto no puede ser aclarado completamente con los resultados que tenemos.

Los valores de la EL del azufre observados en los catalizadores recién sulfurados corresponde a iones de  $\text{S}^{2-}$ . No se observaron especies de sulfatos. La EL para las especies de Mo en el catalizador sulfurado libre de titanio es de 227.61 eV y es un poco menor que la EL del  $\text{MoS}_2$  puro (228 eV) (**156**). El valor de la EL del Mo incrementa gradualmente en

las muestras con un contenido bajo y medio de titanio, pero en la muestra con el mayor contenido de titanio el valor de EL para el Mo cae a un valor ligeramente por debajo del valor que presenta el catalizador libre de titanio. Los cambios observados en las EL del Mo en los catalizadores recién sulfurados pueden ser ocasionados por diferentes factores; (i) parte de las especies de Mo son adsorbidas sobre los iones de titanio en los catalizadores con un bajo y medio contenido de titanio, mientras que en la muestra con el más alto contenido de titanio las especies de Mo prácticamente no interaccionan con los grupos  $-Ti-OH$ , (ii) efecto de redispersión/sinterización de las especies soportadas durante el proceso de sulfuración y (iii) cambios en la morfología y/o en la orientación de los clusters de  $MoS_2$  (78).

Desde luego, uno puede notar que en los catalizadores recién sulfurados ocurre una redispersión/sinterización de las especies de Mo y los valores de Mo/Si son generalmente más altos que los valores correspondientes en los catalizadores calcinados. El cambio de la orientación y morfología de las especies de Mo, con diferentes densidades electrónicas en cada muestra, donde cada tipo de iones de Mo tienen una contribución en la forma, posición e intensidad total de la banda XPS, probablemente es la causa de los cambios observados en los valores de las EL. Los valores de Co/Si incrementan en los catalizadores libre de titanio y con el mayor contenido de titanio (CoMo/Ti-HMS-20) recién sulfurados, mientras que para los otros catalizadores que contienen titanio los valores de Co/Ti disminuyen, en comparación con los valores de Co/Si correspondientes a los catalizadores calcinados. Parece que el catalizador con el mayor contenido de titanio (CoMo/Ti-HMS-20) manifestó la más alta dispersión en ambos, especies de molibdeno y de cobalto. Sin embargo, como veremos más adelante, este catalizador no es el más activo (en ambas, HDS de DBT e inicial del 4E6MDBT) y otros factores están asociados a la actividad y selectividad catalítica total. El proceso de la redispersión/sinterización tiene un efecto sobre los valores de Ti/Si, estos valores decrecen en los catalizadores recién sulfurados en comparación con los catalizadores

calcinados. Otro punto interesante es que los valores de Co/Mo también disminuyen en todos los catalizadores recién sulfurados en comparación con los catalizadores calcinados.

El valor de Co/Mo más alto en ambos estados calcinado y recién sulfurado se observó en el catalizador CoMo/Ti-HMS-40. La presencia de iones de titanio en las muestras influye fuertemente en la sulfabilidad de las especies de Co en los catalizadores recién sulfurados. Los valores de EL del Co en los catalizadores recién sulfurados indica la presencia de CoS<sub>2</sub> (778.1 ± 0.1 eV) **(155)** y de especies oxidadas (780.6 ± 0.1 eV) **(78)**. Uno puede observar que con la presencia e incremento de titanio existe un decremento general de la presencia de azufre en las muestras, en comparación con la muestra libre de titanio. El efecto del contenido de titanio no es lineal y la más alta cantidad de especies oxidadas de Co se observa en la muestra con una relación molar de Si/Ti=40.

#### 6.2.11.1 Catalizadores usados en la HDS de 4E6MDBT.

La figura 29 se presenta el espectro XPS para Mo 3d (a) y Co (b) de los catalizadores usados en la HDS del 4E6MDBT. Las energías de ligadura para el Mo 3d<sub>5/2</sub>, Co 2p<sub>3/2</sub>, Ti 2p<sub>3/2</sub> y S 2p correspondiente a los catalizadores usados en la HDS del 4E6MDBT se presentan en la Tabla 17. Las relaciones atómicas superficiales Co/Si, Mo/Si, S/(Mo+Co), Ti/Si, Co/Mo y el grado de sulfuración son presentadas en la Tabla 18.

**Tabla 17.** Energías de ligadura (eV) de los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) usados en la HDS de 4E6MDBT.

Muestra	Si 2p	Mo 3d <sub>5/2</sub>	Co 2p <sub>3/2</sub>	Ti 2p <sub>3/2</sub>	S 2p
CoMo/HMS	103.4	228.6	778.0 (35) 780.8 (65)	-	161.7
CoMo/Ti-HMS-80	103.4	228.6	778.0 (52) 780.7 (48)	459.8	161.5
CoMo/Ti-HMS-40	103.4	228.5	778.1 (51) 780.8 (49)	460.0	161.6
CoMo/Ti-HMS-20	103.5	228.6	778.0 (41) 780.8 (59)	459.9	161.7

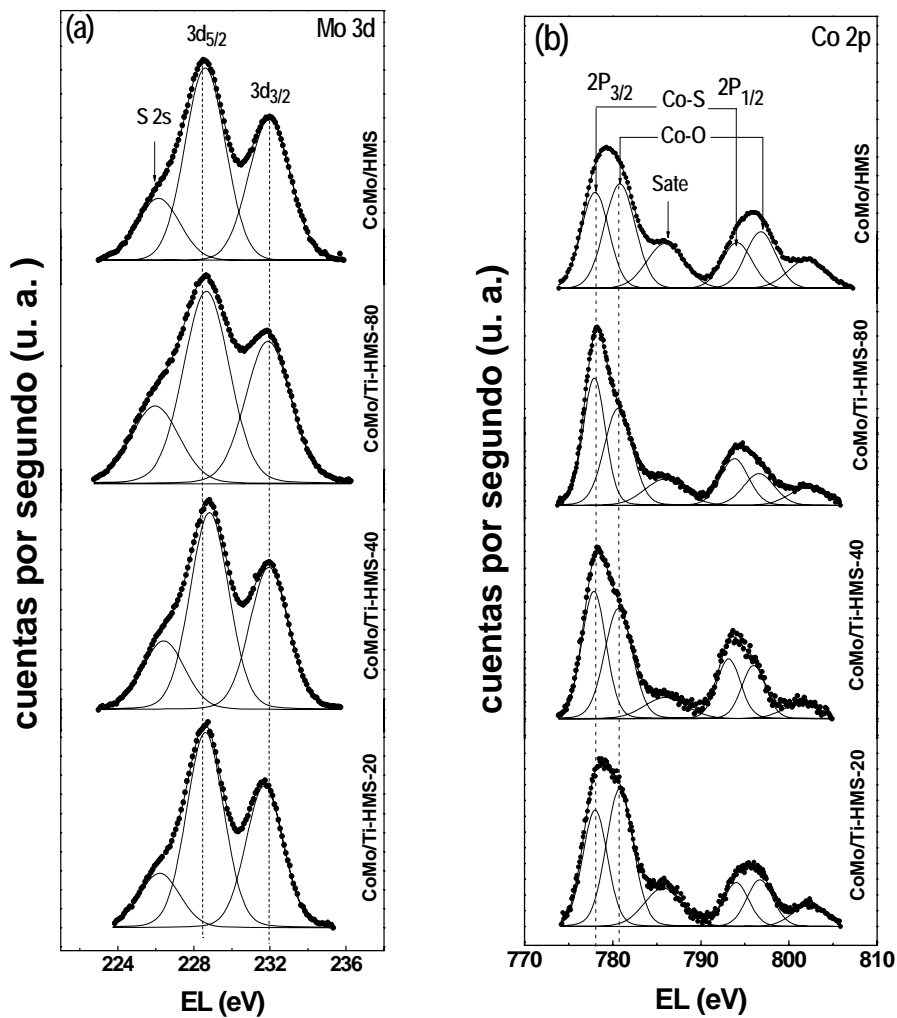


Figura 29. Espectro XPS de los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) usados en la reacción de la HDS del 4E6MDBT de: a) Mo 3p y b) Co 2p.

**Tabla 18.** Relaciones atómicas y grado de sulfuración de los catalizadores CoMo/Ti-HMS-(x) usados en la HDS del 4E6MDBT.

Muestra	Mo/Si at	Co/Si	Ti/Si	S/(Mo+Co)
CoMo/HMS	0.018	0.0103	-	1.25
CoMo/HMS-80	0.023	0.0122	0.0105	1.51
CoMo/HMS-40	0.026	0.0133	0.0161	1.43
CoMo/HMS-20	0.021	0.0117	0.0323	1.29

La EL para las especies de Mo en los catalizadores usados generalmente incrementa en comparación con valores que presentan los catalizadores recién sulfurados. Un punto interesante es que en el catalizador CoMo/Ti-HMS-40 se observa el menor incremento. Esta deficiencia de electrones en el Mo puede ser explicada por la presencia de un exceso de azufre (relación S(Mo + Co) en Tablas 16 y 18). Desde luego, el grado de sulfuración de todas las muestras después del trabajo (usados) es más alto que en los catalizadores recién sulfurados. Aparte, los valores de la EL del S en los catalizadores usados son mayores que los valores de la EL del S en los catalizadores recién sulfurados. Los valores de la EL de las especies de Co en los catalizadores usados son prácticamente los mismos como los valores de la EL que presentan los catalizadores recién sulfurados. Uno puede concluir que el exceso de azufre es predominantemente enlazado a las especies de Mo y este azufre viene del proceso mismo de la HDS.

Algunos cambios importantes ocurren durante la reacción como se puede apreciar al comparar la Tabla 15 con la 18. Los valores de la relación Mo/Si incrementa en todas las muestras después del trabajo (con excepción de la muestra con el mayor contenido de titanio) en comparación con las muestras recién sulfuradas. El valor más alto de esta relación se observa en la muestra con un contenido de titanio de Si/Ti=40. Estos resultados implican que ocurre una redispersión de las especies de Mo durante la reacción. El comportamiento de las especies de Co es más complejo. El catalizador sin titanio y el

catalizador con el menor contenido de titanio muestran la existencia de alguna redispersión, mientras que los otros catalizadores que contienen titanio tienen el valor de Co/Si mucho más bajo que el valor que presentan recién sulfurados. Parece que en el caso de estas muestras ocurre algo de sinterizado de las especies de Co. Obviamente, el efecto del contenido de titanio no es lineal y estos cambios en la estructura y propiedades electrónicas específicas de las especies soportadas se pone en manifiesto en la actividad y la selectividad de las muestras.

Por otro lado, las relaciones Ti/Si incrementan en todas las muestras, esto como resultado del efecto del proceso de la redispersión/sinterización durante la reacción. El valor de Ti/Si para la muestra con el más alto contenido de titanio es muy cercano al valor que presenta esta muestra en el estado calcinado. Por lo tanto, el sinterizado involucra las especies de Co adsorbidas sobre los iones de Ti. La relación Co/Mo de las muestras también disminuye en comparación con los catalizadores recién sulfurados. Esta disminución es más pronunciada para las muestras con un contenido de titanio de Si/Ti= 40, 20, debido a la redispersión de las especies de Mo y al sinterizado de las especies de Co.

La relación entre las especies de Co oxidadas y sulfuradas disminuyen ligeramente en todas las muestras usadas (pero aún la muestra CoMo/Ti-HMS-40 tiene el valor más alto) con la excepción de la muestra que contiene la mayor concentración de titanio. Estos resultados sugieren que una pequeña parte de las especies de Co oxidadas estén sulfuradas durante la reacción y el exceso de azufre (relación S/(Mo + Co) se enlaza predominantemente con las especies de Mo. El aumento inapropiado de las especies de Co oxidadas en la muestra con el mayor contenido de titanio, bajo las condiciones reductivas de la reacción, puede ser explicado por el sinterizado específico de las partículas de Co en esta muestra, que resulta en un enriquecimiento superficial de las partículas de Co con especies de Co oxidadas y provoca una disminución en las especies de Co sulfuradas.

Finalmente, los valores de EL del Ti se preservan para todos los catalizadores en el estado calcinado, recién sulfurados y usados, esto indica que ni la sulfuración, ni las condiciones de reacción causan cambios en sus propiedades electrónicas específicas. En general, los resultados de XPS indican que la evolución de los catalizadores del estado calcinado al estado recién sulfurado y a las muestras usadas es muy complejo. La presencia de Ti en las muestras conduce a numerosos fenómenos que genera una relación dinámica y compleja entre dispersión/sinterizado, relación atómica de Co/Mo, grado de sulfuración/oxidación, morfología y orientación de las especies soportadas, que se refleja en las propiedades electrónicas específicas de cada muestra. Estas diferencias observadas se reflejan en el desempeño que tienen las muestras en la actividad catalítica y se refleja como un sistema dinámico. Para poder ser más específico y establecer cómo cambia el sistema dinámico durante la reacción, se tendrían que realizar estudios de caracterización in-situ.



### **6.3 Evaluación catalítica de los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS con un contenido de titanio variable.**

Los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS fueron evaluados en la reacción de la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno en un reactor por lotes y en la reacción de hidrodesulfurización de 4-Etil, 6-Metil-dibenzotiofeno en un reactor en flujo de lecho fijo en fase gas.

#### **6.3.1 HDS de DBT sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS**

En la Tabla 19 se presenta la actividad catalítica, así como la distribución de los productos de la HDS del DBT y la relación de la ruta de reacción HYD/HDS (a una conversión del 60%) de todos los catalizadores evaluados en las condiciones de reacción de; T=593 K, P= 5.5 MPa y 8 horas de tiempo de reacción. Para comparación, se ha incluido la actividad catalítica de un catalizador industrial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En anexo 1 se presenta la distribución de los productos respecto al tiempo de la HDS de DBT sobre todos los catalizadores.

Si nosotros tomamos el grado de conversión como medida de la conversión podemos perder información valiosa. Para poder hacer un analisis profundo y poder comparar los resultados de actividad entre los diferentes catalizadores se utilizó la constante de la reacción como la medida de la actividad catalítica. Debido a que tenemos diferentes contenidos de metales (Mo + Co) entre nuestros catalizadores y el industria, hemos normalizado el valos de la constante cinética respecto a el contenido de metales (Mo + Co), con la finalidad de poder hacer una comparación adecuada entre los materiales.

El catalizador sin titanio (CoMo/HMS) manifestó la menor actividad catalítica. En la Tabla 19 podemos observar un importante incremento en la actividad catalítica en la presencia de titanio, y además se observa que el catalizador CoMo/Ti-HMS-40 presentó la mayor

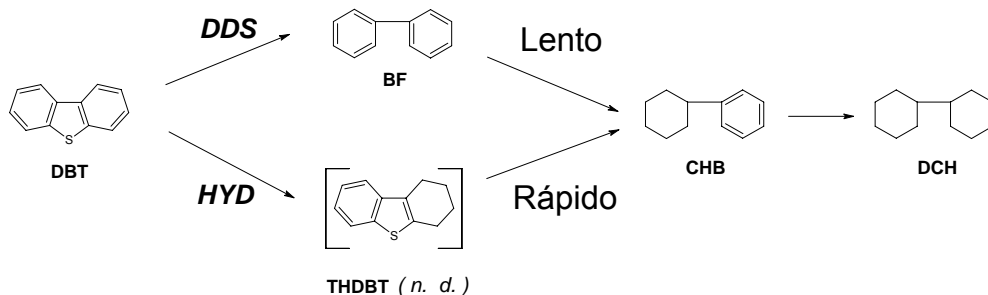
actividad catalítica. Un punto importante es, que todos los catalizadores que contienen titanio, han mostrado tener una mayor actividad catalítica en comparación con el catalizador libre de titanio y el catalizador industrial. Uno puede notar que el catalizador CoMo/Ti-HMS-40 tiene una constante de reacción 2.6 veces mayor que el catalizador comercial y 2.5 veces más alta que el catalizador libre de titanio (Tabla 19). También podemos observar que el efecto del titanio no es lineal y la secuencia de la actividad catalítica sigue el orden: CoMo//Ti-HMS-40 > CoMo//Ti-HMS-20 > CoMo//Ti-HMS-80 > CoMo/HMS > industrial.

**Tabla 19** Grado de conversión, distribución de productos y mmol de DBT convertidos por mmol de metales (Co + Mo) sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS.

Catalizador	Distribución de productos "Datos tomados a 60 % de conversión"				Conv. (8 h de reacción)	$k^a$ mol DBT/ (L*molMe*s) $\times 10^{-3}$	HYD/DDS (a 60 % de conversión)
	Ruta DDS	Ruta HYD		DBT (%)			
	BF (%)	CHB (%)	BCH (%)				
CoMo/HMS	58.29	1.71	0.00	40	60.62	1.48	0.029
CoMo/Ti-HMS-80	52.33	7.67	0.00	40	77.45	2.33	0.146
CoMo/Ti-HMS-40	44.76	15.50	1.74	40	91.00	3.77	0.385
CoMo/Ti-HMS-20	43.01	13.29	5.70	40	86.26	3.19	0.442
Industrial	51.70	8.30	0.00	40	74.15	1.43	0.161

<sup>a</sup> Datos obtenidos con una ecuación de diseño para un reactor por lotes y de pseudo primer orden. El ajuste matemático de los datos cinéticos y la ecuación de diseño de sudoprimer orden se presentan en anexo I.

De acuerdo con la literatura (156), la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno procede a través de dos posibles rutas de reacción, como se presenta en el esquema 4. Las posibles rutas de reacción son: (i) desulfurización directa (DDS), que involucra la hidrogenólisis de los enlaces C-S sin que ocurra la hidrogenación de los anillos aromáticos, y (ii) *via* hidrogenación (HYD), que requiere primeramente la saturación de los anillos aromáticos antes de que ocurra la etapa de la desulfurización.



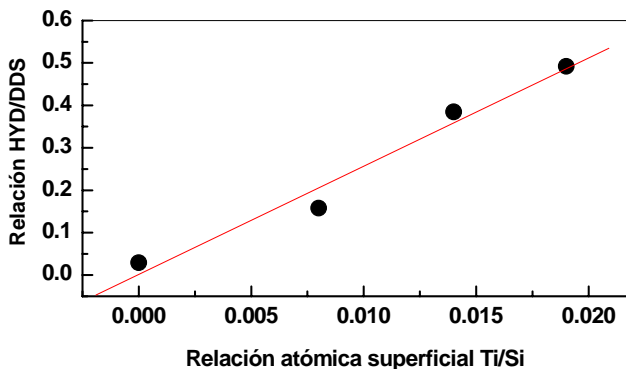
**Esquema 4** Esquema de reacción para la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS y el catalizador industrial-1.

Los principales productos de la reacción de la HDS de DBT sobre los catalizadores CoMo/HMS, CoMo/Ti-HMS-80 y el catalizador industrial fueron ciclohexilbenceno (CHB) y bifenilo (BF), mientras que en los catalizadores con un contenido de titanio, adicionalmente se ha formado biciclohexil (BCH). No se detectó el intermediario tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), que es un producto en la reacción de la HDS de DBT *via* HYD.

Los resultados presentados en la Tabla 19 indican claramente que la ruta principal en la HDS del DBT sobre los catalizadores estudiados es *via* desulfurización directa. También es claro, que con el incremento del contenido de titanio aumenta la HDS *via* HYD, contribuyendo a la conversión total. El catalizador CoMo/Ti-HMS-20, que es el que tiene el mayor contenido de titanio, muestra una mayor capacidad de hidrogenación en comparación con el resto de los catalizadores estudiados, pero su contribución a la ruta DDS es ligeramente menor en comparación con el catalizador más activo (CoMo/Ti-HMS-40).

La relación  $(CHB + BCH)/(BF)$  a una conversión del 60%, describe la relación entre ambas rutas de reacción (HYD/DDS). Esta relación sigue el orden: CoMo/Ti-HMS20 > CoMo/Ti-HMS-40 > CoMo/Ti-HMS-80 > CoMo/HMS. Entonces, podemos observar que la presencia de titanio provoca un efecto positivo en la HDS de DBT *via* hidrogenación.

En la Figura 30 se presenta una correlación lineal entre la relación atómica superficial Ti/Si, observada en XPS de los materiales sulfurados, con la ruta de la hidrogenación en la reacción de la HDS de DBT.

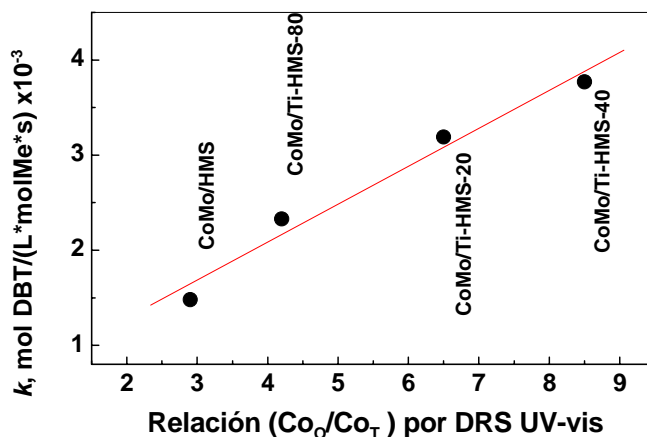


**Figura 30** Influencia del contenido de titanio (expresado como la relación atómica superficial Ti/Si determinada por XPS de los catalizadores sulfurados) sobre los caminos de reacción (expresado como HYD/DDS) para la hidrosulfuración de dibenzotiofeno sobre los catalizadores estudiados.

Estos resultados indican claramente que la presencia de titanio en los catalizadores promueve la ruta de reacción *via* HYD en la HDS de DBT, que contribuye a la conversión total en la HDS de DBT. Este efecto puede ser atribuido a la estructura y a las propiedades químicas y electrónicas de las fases activas formadas sobre los soportes con un contenido de titanio.

Por otra parte, en la catálisis de la HDS, se ha reportado que la presencia de especies de cobalto en coordinación octaédrica es de gran importancia, y tienen un efecto positivo sobre la actividad catalítica total. Un gran número de estudios indican que una mayor cantidad de especies en coordinación octaédrica del promotor, resulta en un aumento en la actividad catalítica. De aquí la importancia de tener especies de cobalto en coordinación octaédrica, esto ha sido bien argumentado por varios autores (126-128). La Figura 31 presenta la

influencia del contenido de especies de Co en coordinación octaédrica ( $Co_O$ ) (expresado como la relación  $Co_O/Co_T$  determinada por DRS UV-vis) sobre el grado de conversión en la reacción de la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno.



**Figura 31** Influencias del contenido de especies de Co en coordinación octaédrica (expresado como  $Co_O/Co_T$ ) sobre la actividad catalítica en la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno.

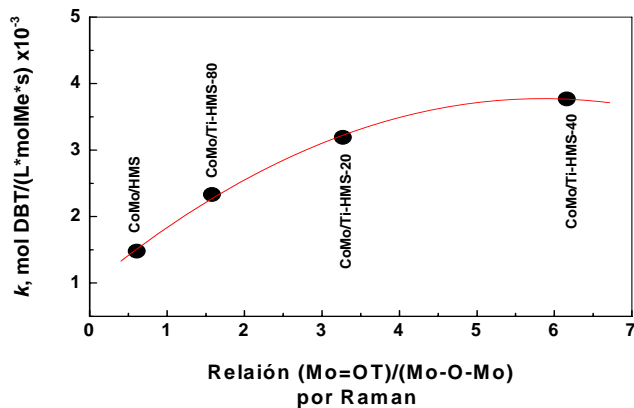
En esta figura, podemos notar una fuerte influencia de la presencia de especies de Co en coordinación octaédrica sobre la actividad catalítica en la HDS de DBT. Esta influencia puede ser explicada, debido a que las especies de Co en coordinación octaédrica son de más fácil acceso para la(s) moléculas que se adsorben ( $H_2$ , DBT, etc.) en comparación con las especies en coordinación tetraédrica. Además las especies de Co en coordinación octaédrica son de más baja energía, facilitándose el proceso de sulfuración.

También hemos encontrado una fuerte correlación entre las especies de Mo con enlaces insaturados ( $Mo=O_T$ ) y la actividad catalítica en la HDS del DBT. La presencia de una

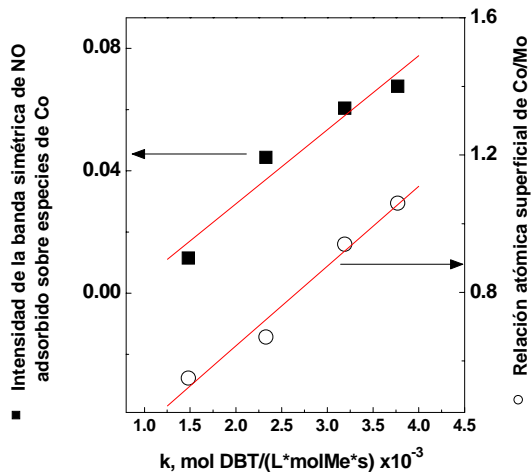
cantidad mayor de enlaces  $\text{Mo}=\text{O}_T$  en comparación con los enlaces  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ , favorece la actividad catalítica en la HDS de DBT.

La Figura 32 muestra la influencia de la presencia de especies de Mo insaturadas (expresado como  $(\text{Mo}=\text{O}_T/\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$  y la actividad catalítica en la reacción de la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno. Nosotros podemos observar una fuerte influencia de la presencia de enlaces  $\text{Mo}=\text{O}_T$  sobre la actividad catalítica en la HDS de DBT. Entonces, podemos notar que existe un fuerte efecto de la estructura química de las especies de Mo con la actividad catalítica en la HDS of DBT.

La Figura 33 muestra una dependencia la actividad catalítica en la HDS del DBT sobre el grado de dispersión de las especies de Co (expresado como la intensidad de las bandas de adsorción de NO sobre las especies de Co en los catalizadores sulfurados) y sobre la relación de  $\text{Co}/\text{Mo}$  determinada por XPS. Esta dependencia es bastante interesante, puesto que el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Ti-HMS-20}$ , que tiene la más alta dispersión de las especies de Mo ( $\text{Mo}/\text{Si}$  observado por XPS y  $\text{NO-Mo}$  observado por FT-IR) no es el más activo. De esta figura, podemos notar una fuerte influencia del grado de dispersión de las especies de cobalto sobre la actividad catalítica. Con estos resultados podemos observar dos posibilidades, existentes en la literatura, respecto al papel que desempeña el cobalto en los catalizadores bi-metálicos para reacciones de HDS, (i) efecto de promoción en la HDS del DBT, (ii) participación en la formación de sitios activos en las reacciones de HDS. Nosotros regresaremos a este punto más adelante. Entonces podemos anotar que, la actividad catalítica, no solamente depende del grado de dispersión de las especies soportadas, sino que también está ligada a la estructura, morfología y propiedades químicas y electrónicas específicas de las especies soportadas.



**Figura 32** Influencia del contenido de enlaces insaturados de Mo (expresado como Mo=O<sub>T</sub>/Mo-Mo) sobre la actividad catalítica en la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno.



**Figura 33** Correlación entre la actividad catalítica en la HDS de DBT con la intensidad de la banda de NO adsorbido sobre las especies de Cobalto (de los FTIR-NO de los catalizadores sulfurados) y la relación atómica superficial Co/Mo (de XPS de los catalizadores sulfurados)

Por otra parte, de los resultados de XPS y FT-IR NO podemos observar una sulfuración completa de las especies de Mo, mientras que las especies de Co no fueron sulfuradas completamente. Las especies de Co en la muestra más activa (CoMo/Ti-HMS-40) son las que presentan el menor grado de sulfuración en comparación con los otros catalizadores.

El grado de sulfuración de las especies de Co sigue el orden: CoMo/Ti-HMS-40 < CoMo/Ti-HMS-20 < CoMo/Ti-HMS-80 < CoMo/HMS. Hemos encontrado una fuerte dependencia entre el grado de sulfuración de las especies de Co (expresado como (Co-O)/(Co-S) observado por XPS y FTIR NO) y el grado de conversión del DBT, como se observa en la Figura 34.

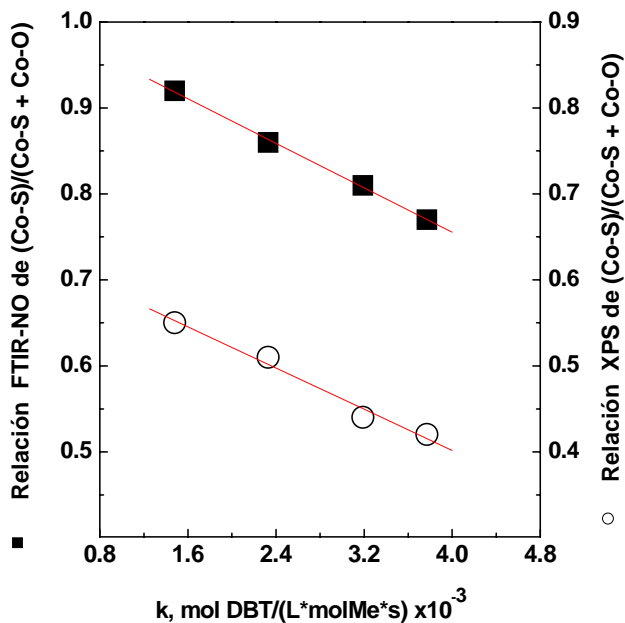


Figura 34 Correlación entre la actividad catalítica en la HDS de DBT sobre el grado de sulfuración de las especies de cobalto (por XPS y FTIR-NO).



Por lo tanto, el proceso de sulfuración se limita a la superficie de las partículas de Cobalto y no ocurre una propagación profunda de la sulfuración en el bulto de las partículas de Cobalto (resultados de XPS), además se observa la presencia de iones de Cobalto oxidados, una parte de estos iones oxidados se encuentran sobre la superficie de las partículas de Cobalto y otra parte pueden ser partículas de cobalto independientes que reaccionan fuertemente con el soporte (resultados de NO). Podemos anotar que existe un contenido óptimo de titanio, en el cual hay un grado específico de dispersión y de sulfuración de las especies de Cobalto, con propiedades electrónicas y químicas específicas.

Aparte, el catalizador más activo manifestó la más alta relación Co/Mo observada por XPS, estos resultados implican que no simplemente la dispersión de las especies activas y su grado de reducción/sulfuración son responsables de la actividad catalítica, pero un estado específico bajo en la sulfuración de las especies de Co, con propiedades electrónicas específicas debido a la presencia de iones de Co en estado oxidado y a una relación específica entre las especies de Co y Mo expuestas en la superficie, favorecen la actividad catalítica en la HDS de DBT. Una dependencia similar entre la actividad catalítica y el grado de sulfuración/oxidación de las especies de Co han sido observadas por Declerck-Grimee y col (157).

### ***6.3.2 HDS de 4E, 6M-DBT sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS***

Aparte de la HDS de DBT, se ha elegido la HDS de 4E, 6M-DBT (4-etil, 6-metil, dibenzotiofeno) como molécula prueba para evaluar el papel de la incorporación de titanio dentro de la estructura de la HMS sobre la actividad del catalizador bimetalico CoMo soportado sobre estos materiales. Nosotros hemos seleccionado la molécula del 4E, 6M-DBT debido a que sobre la HDS de esta molécula hay solo dos trabajos reportados en la literatura. También nos ha parecido interesante estudiar la molécula del 4E, 6M-DBT por

que presenta un factor estérico mayor en comparación con la molécula del 4,6 DMDBT de la cual hay muchísimos trabajos reportados en la literatura. Además, la molécula del 4E, 6M-DBT no es un compuesto comercial, por lo cual hay pocos trabajos reportados. La HDS del 4E, 6M-DBT se realizó en un reactor de lecho fijo en fase gas operando a las condiciones de trabajo:  $T = 598 \text{ K}$  y una presión total de  $5 \text{ MPa}$ . Se utilizó un catalizador industrial como referencia ( $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

En la Tabla 20 se presenta la distribución de los productos sobre los diferentes catalizadores, el azufre total removido (expresado como %) y la cantidad de coke depositada sobre los catalizadores después de 4 h de trabajo. Las muestras denotadas como TOS= 0 h, se han tomado a 50 minutos de trabajo. Las muestras denotadas como TOS= 4 h, se han tomado después de 4 horas de trabajo, tiempo que transcurre a partir de TOS= 0 h. Los valores en paréntesis indican el porcentaje del compuesto correspondiente a 4 h de reacción. La conversión y distribución de los productos respecto al tiempo de la HDS de 4E6MDBT sobre todos los catalizadores estudiados se presentan en anexo 2.

Analizando la Tabla 20, se puede notar, con excepción del catalizador libre de titanio, que todos los catalizadores que contienen titanio presentan una habilidad para reacciones de isomerización y de dealquilación total ó parcial para esta reacción a las condiciones de trabajo (debido a la presencia de compuestos dimetil). La cantidad más alta de los compuestos provenientes de reacciones de isomerización y dealquilación se observan para el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Ti-HMS-40}$ . Sin embargo, el contenido de estos compuestos disminuye ligeramente para este catalizador después de 4 h de trabajo (ver Tabla 20). En los catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Ti-HMS-20}$  y  $\text{CoMo}/\text{Ti-HMS-80}$ , se observó que después de 4 horas de trabajo, los productos de las reacciones de isomerización y delquilación incrementan, en comparación con los productos observados a TOS=0 h. Este incremento es más pronunciado en el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Ti-HMS-20}$ , mientras que para el catalizador industrial no se observan cambios significativos en la distribución de los productos respecto al tiempo.

**Tabla 20** Grado de conversión y distribución de productos en la HDS de 4E6MDBT sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS.

Catalizador	Distribución de los productos							S total removido TOS= 0 h (4 h) (%)	Coke <sup>b</sup> (%)
	Dealquilación				Isomerización		4E6MDBT (%)		
	DCH (%)	CHB (%)	BP (%)	DBT (%)	3,6 DMBF (%)	3,6 DMDCH (%)			
<b>CoMo/HMS</b>	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	3.64 (3.53)	12.64 (6.67)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	83.70 (89.80)	4.14 (3.52)	0.9
<b>CoMo/Ti-HMS-80</b>	0.34 (0.54)	1.50 (2.40)	6.58 (10.55)	9.79 (15.68)	1.88 (3.01)	1.01 (1.62)	78.90 (66.20)	11.38 (18.07)	6.3
<b>CoMo/Ti-HMS-40</b>	2.02 (1.88)	3.06 (2.85)	11.59 (10.79)	9.26 (8.62)	5.99 (5.57)	2.89 (2.69)	65.20 (67.60)	25.51 (23.80)	3.6
<b>CoMo/Ti-HMS-20</b>	0.85 (1.82)	1.22 (2.60)	4.41 (9.45)	3.92 (8.38)	2.05 (4.39)	1.05 (2.25)	86.50 (71.10)	9.57 (20.50)	7.1
<b>Industrial</b>	1.70 (1.71)	2.98 (3.00)	12.48 (12.58)	16.17 (16.30)	2.04 (2.05)	2.34 (2.36)	62.30 (62.00)	21.80 (21.69)	n.d.

El bifenil esta presente en la distribución de los productos para todos los catalizadores. Podemos notar, que la cantidad más alta de bifenilo se encuentra presente en el catalizador industrial, seguido del catalizador CoMo/Ti-HMS-40. Después de 4 h de trabajo, la cantidad de bifenilo disminuye para estos dos catalizadores, mientras que en los catalizadores CoMo/Ti-HMS-80 y CoMo/Ti-HMS-20 aumenta. Por otro lado, la mayor cantidad de DBT formado se observó sobre el catalizador industrial. Este catalizador ha mostrado la mayor actividad en la dealquilación, pero la actividad en la desulfuración es impedida. Al inicio de la reacción (TOS= 0 h), se observa que sobre el catalizador CoMo/Ti-HMS-20 se forma la cantidad más baja en DBT (3.92 %), mientras que sobre el industrial se forma la cantidad más alta (16.17 %). Sin embargo, la cantidad de 4E, 6M DBT sin reaccionar sobre el catalizador CoMo/Ti-HMS-20 es muy alta, esto podría explicar el bajo contenido de DBT en la distribución de los productos en esta muestra. Después de 4 h de reacción la cantidad de DBT formada sobre este catalizador (CoMo/Ti-HMS-20) aumenta en un orden mayor a

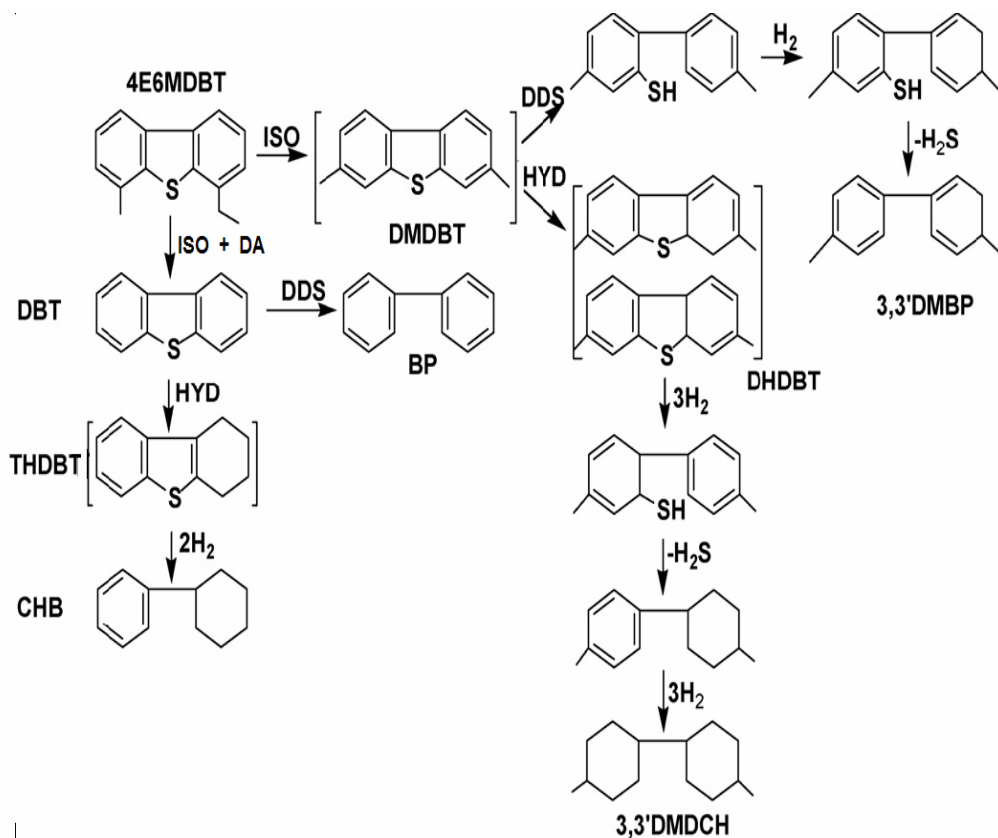
dos veces debido a un aumento en la actividad de la dealquilación sobre este catalizador. Los cambios observados en la distribución de los productos después de 4 h de reacción sobre el catalizador CoMo/Ti-HMS-20 se debe por cambios generados en la estructura, morfología, dispersión y de aquí en las propiedades electrónicas específicas de las especies soportadas durante el transcurso de la reacción. Después de 4 h de trabajo, se observó que sobre el catalizador CoMo/HMS se forma la cantidad más baja en DBT (6.67 %) probablemente por que presenta una fuerte desactivación catalítica.

Tanto el catalizador CoMo/Ti-HMS-40 como el catalizador industrial, después de 4 h de reacción, han mostrado una pequeña disminución en el contenido de DBT, que probablemente se debe por la ligera disminución en la actividad catalítica total, puesto que la cantidad de 4E, 6M DBT que no reacciona incrementa ligeramente, mientras que todos los otros productos de la reacción disminuyen ligeramente su contenido.

Es claro, que con el paso del tiempo se incrementa la actividad en la dealquilación total y parcial sobre este catalizador, pero la habilidad en la HDS no aumenta proporcionalmente en comparación con los resultados obtenidos al inicio de la reacción. Un punto importante es que sobre el catalizador CoMo/Ti-HMS-40 y sobre el catalizador industrial la distribución de los productos respecto al tiempo prácticamente es la misma (ver anexo 2). Y estos dos catalizadores presentan muy poca desactivación catalítica al paso de 4 h de trabajo.

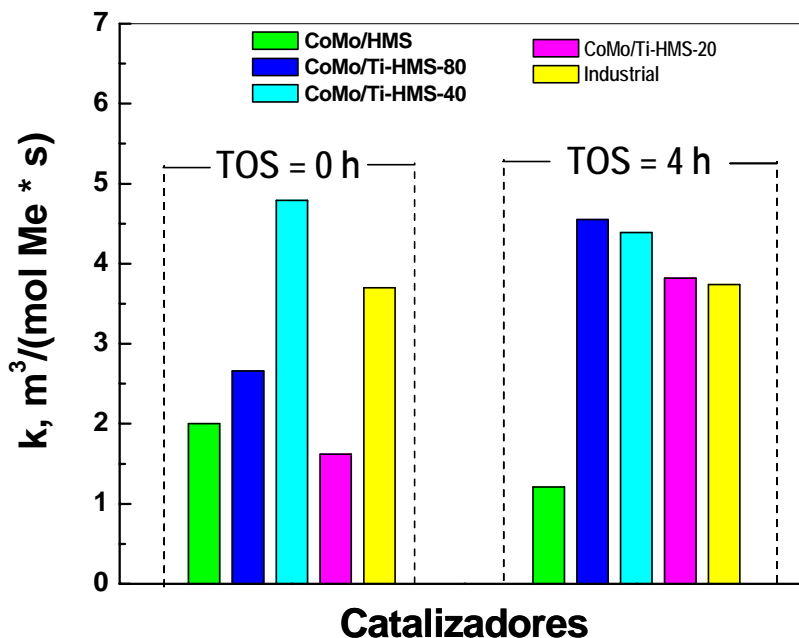
La distribución de los productos indica que la HDS sobre los materiales con un contenido de titanio procede a través de diferentes rutas y sobre diferentes sitios activos, contribuyendo en la actividad total. La presencia de los productos de la dealquilación total ó parcial y de la isomerización indica que una de las rutas principales es la dealquilación parcial e isomerización del reactivo inicial, seguido de hidrodesulfurización e hidrogenación. Además, el alto contenido relativo de DBT en la distribución de productos (en todos los catalizadores) indica que la ruta predominante es la dealquilación total, seguido de

hidrodesulfurización e hidrogenación. Nosotros sugerimos el siguiente esquema para esta reacción, sin excluir la posibilidad de que en esta reacción tan compleja exista algún intermediario que no ha sido detectado (esquema 5).



**Esquema 5** Esquema de reacción para la hidrodesulfurización de 4-etil,6-metil dibenzotiofeno sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS y el catalizador industrial-2.

En la Figura 35 se presenta la constante de velocidad de reacción de la hidrodesulfurización del 4E6MDBT (expresada como;  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Me} \cdot \text{s}^{-1}$ ) sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS y el industrial.



**Figura 35** Constante de la velocidad de reacción de la hidrodesulfurización del 4-etil,6-metil dibenzotiofeno sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS y el catalizador industrial a 0 y 4 h de trabajo.

El catalizador CoMo/Ti-HMS-40 muestra la actividad catalítica más alta, seguido del catalizador industrial muestra la actividad catalítica más alta. Aparte la actividad catalítica de estos dos catalizadores disminuye ligeramente al paso del tiempo de reacción (ver anexo 2).

Por otra parte, el catalizador sin titanio muestra la actividad catalítica más baja. Los catalizadores CoMo/Ti-HMS-20 y CoMo/Ti-HMS-80 presentan un comportamiento diferente a los catalizadores CoMo/Ti-HMS-40 y CoMo/HMS. Estos catalizadores (CoMo/Ti-HMS-20 y CoMo/Ti-HMS-80) aumentan su actividad catalítica con el transcurso del tiempo de reacción. El catalizador CoMo/Ti-HMS-80 después de 4 horas de trabajo, muestra una actividad catalítica ligeramente mayor que el catalizador CoMo-Ti-HMS-40, esto se debe a la ligera desactivación de la muestra CoMo-Ti-HMS-40 y a la elevada activación catalítica que presenta el catalizador CoMo-Ti-HMS-40.

Sin embargo, la actividad catalítica resulta ser más interesante interesante si nosotros tomamos en cuenta la cantidad de azufre removido, ya que la finalidad de la HDS es la remoción del azufre presente en los destilados del petróleo. La Figura 36 muestra la cantidad total removida de azufre respecto al tiempo.

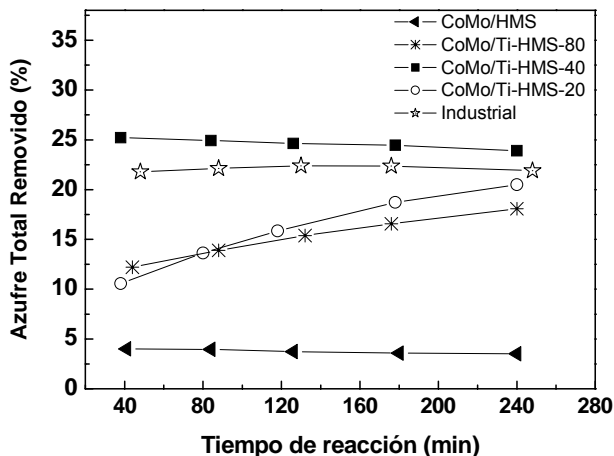


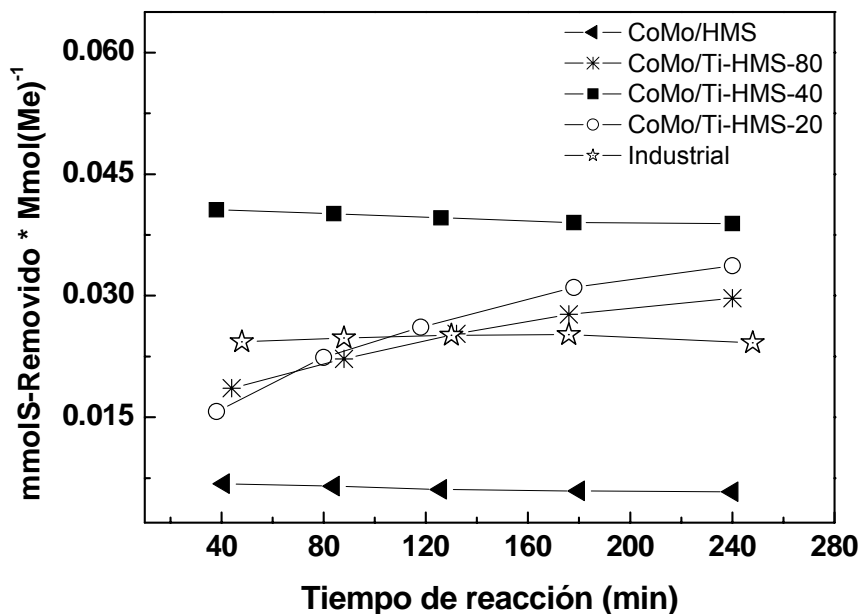
Figura 36 Azufre total removido en la HDS del 4-Etil,6-Metil dibenzotiofeno sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS y el catalizador industrial.

En la Figura 36, podemos observar que el catalizador CoMo/Ti-HMS-40 ha mostrado ser el más activo ya que tiene una buena habilidad para remover azufre, a este catalizador le sigue el catalizador industrial en actividad. Como se observó en el caso de la actividad catalítica total (Figura 35), los otros catalizadores que contienen titanio (CoMo/Ti-HMS-80 y CoMo/Ti-HMS-20) incrementan su actividad catalítica con el tiempo de reacción. Sin embargo, después de 4 h de trabajo, el catalizador CoMo/Ti-HMS-20 tiene mayor habilidad para la remoción de azufre que el catalizador CoMo/Ti-HMS-80 (Figura 36), caso contrario en la actividad total (Figura 35). Parece que estos dos catalizadores experimentan cambios específicos en su estructura, dispersión y propiedades electrónicas específicas de las fases soportadas con el paso del tiempo de trabajo, y se puede relacionar con la formación de nuevos o más sitios activos durante la reacción, bajo las condiciones de trabajo.

Obviamente, la actividad catalítica depende fuertemente sobre la carga metálica (Co + Mo). El catalizador industrial tiene un contenido mayor de metales (Mo + Co) en comparación con nuestros catalizadores (ver Tabla 1). Para comparar desde el punto de vista de la masa activa nominal, nosotros tomamos como medida de la remoción de azufre la cantidad total de moles de azufre removido por los moles totales de los metales contenidos (Co + Mo).

La Figura 37 muestra los mmoles de azufre total removido por mmol de los metales contenidos (Mo + Co) respecto al tiempo de reacción. Nuevamente, podemos notar que el catalizador CoMo/Ti-HMS-40 resultó ser el más activo. Desde esta perspectiva, este catalizador es mucho más activo que el catalizador industrial. Al inicio de la prueba (TOS=0) este catalizador remueve 39.8 % más azufre por mmol de metales contenidos en comparación con el catalizador industrial. Después de 4 horas de trabajo, este catalizador es un 36.8 % más activo que el catalizador industrial, debido a que este catalizador presenta algo de desactivación catalítica.





**Figura 37** mmoles de S-removido por mmol de Me (Me=Co+Mo) respecto al tiempo en la hidrodesulfurización del 4-etil,6-metil dibenzotiofeno sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS y el catalizador industrial-2.

Nosotros podemos notar que la habilidad para remover azufre de los catalizadores CoMo/Ti-HMS-80 y CoMo/Ti-HMS-20 incrementa respecto al tiempo de reacción, y a 4 horas de trabajo también resultan ser más activos que el catalizador industrial. Es claro, estas dos muestras no sufren ninguna desactivación catalítica bajo las condiciones de la reacción (Figura 37). Los mecanismos de la desactivación catalítica son muy complejos y proceden de naturaleza diferente entre las muestras. Pueden ser debido a la presencia de reacciones de la dealquilación total ó parcial, acompañadas por la isomerización, y uno puede sugerir que la desactivación es causada por la deposición de coque. Los mecanismos de reactivación

catalítica pueden ser ocasionados principalmente por una re-distribución, cambios en la morfología y/o cambios de oxidación de las especies activas.

Desde luego, nuestros resultados de DTA (Tabla 20) indican que se deposita coque solamente sobre algunos de nuestros catalizadores. Sorprendentemente, la mayor cantidad de coque depositado es sobre las dos muestras que no han manifestado desactivación catalítica. Obviamente la desactivación catalítica no es causada principalmente por la presencia de coque. El mecanismo de la desactivación debería estudiarse en manera detallada a fin de comprender su naturaleza.

Aunque la reacción de la HDS del 4E6MDBT es muy compleja y consiste de varias reacciones en paralelo y simultáneas, nosotros hemos observado algunas correlaciones sobre el efecto del contenido de Ti, la estructura y propiedades electrónicas de las muestras sobre la selectividad y actividad catalítica.

En la Figura 38 se presenta una relación entre la fracción sulfurada de las especies de Co ( $\text{CoO}/(\text{CoO} + \text{CoS})$ ) en los catalizadores recién sulfurados y los catalizadores usados en la HDS del 4E6MDBT con el contenido de titanio. Esta relación es interesante, y podemos notar que esta dependencia observada sigue exactamente la curva de la cantidad total de azufre removido, tanto al inicio de la reacción (muestras sulfuradas) como después de 4 horas de trabajo (muestras usadas) versus la cantidad de especies oxidadas de Co presentes en las muestras. Esta dependencia es presentada en la Figura 39 y 40.

En la Figura 37, uno puede observar que al inicio de la reacción el catalizador CoMo/Ti-HMS-80 remueve ligeramente más azufre que el catalizador CoMo/Ti-HMS-20. Sin embargo, después de 4 horas de trabajo, el catalizador CoMo/Ti-HMS-20 remueve más azufre que el catalizador CoMo/Ti-HMS-80. Esto es debido a que ocurren cambios en los catalizadores durante la reacción. Las mediciones de XPS han registrado que el catalizador

CoMo/Ti-HMS-20 recién sulfurado tiene una fracción menor de especies de Co oxidadas en comparación con el catalizador CoMo/Ti-HMS-80, caso contrario, en las muestras usadas podemos observar que el catalizador CoMo/Ti-HMS-80 recién sulfurado tiene una fracción menor de especies de Co oxidadas en comparación con el catalizador CoMo/Ti-HMS-20. Curiosamente, en nuestro sistema, hemos encontrado que la presencia de especies oxidadas de Co podría favorecer la formación de sitios activos para la remoción de azufre. Esto pudiese contradecir lo que está establecido en la literatura, más sin embargo, es información que han arrojado y puntualizado nuestros experimentos.

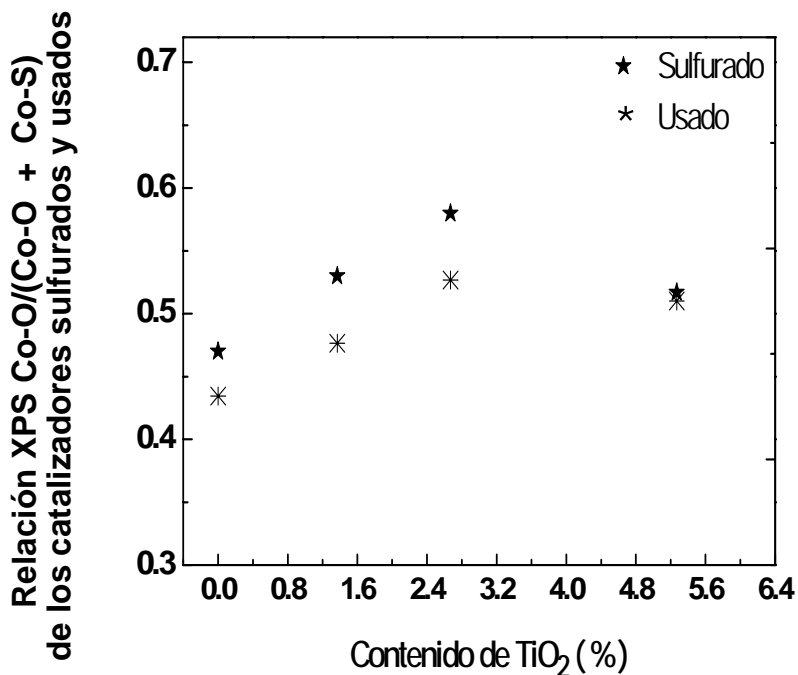


Figura 38 Cantidad de las especies oxidadas de Co contra el contenido de titanio en los catalizadores sulfurados y usados.

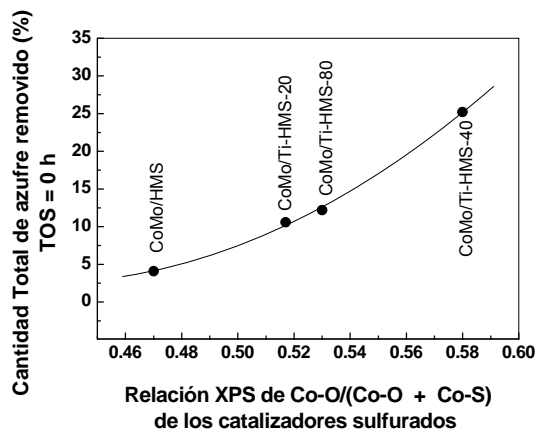


Figura 39 Cantidad total de azufre removido contra la fracción de las especies oxidadas de Co presentes en los catalizadores recién sulfurados, determinada por XPS.

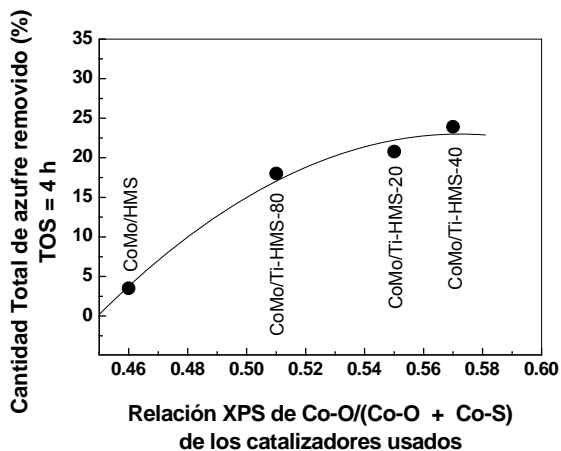
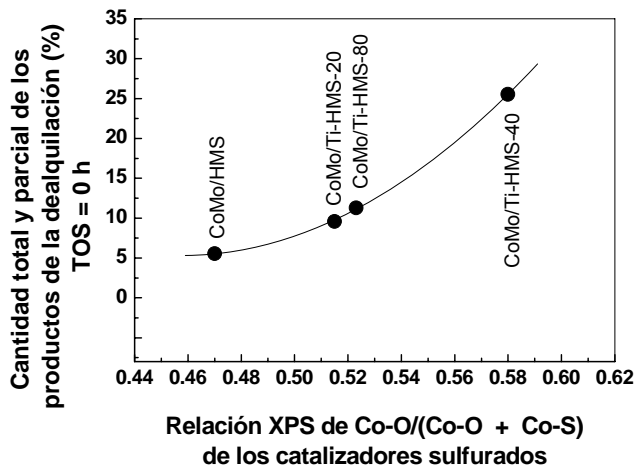


Figura 40 Cantidad total de azufre removido contra la fracción de las especies oxidadas de Co presentes en los catalizadores usados, determinada por XPS.

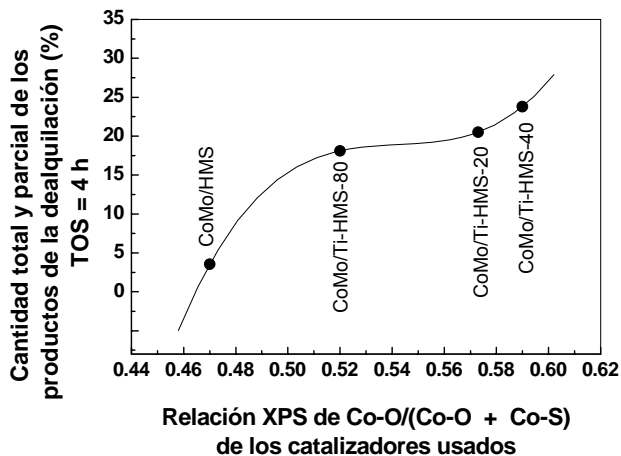
Obviamente, uno de los efectos más importantes de la concentración del titanio esta relacionado con la sulfurabilidad de las especies de Co. La cantidad de especies oxidadas de Co presentes en las muestras podrían contribuir en la formación de sitios activos y de aquí contribuir en la actividad catalítica total. Uno podría sugerir que la presencia de las especies oxidadas de Co tiene un efecto importante sobre la adsorción-disociativa de las moléculas de H<sub>2</sub> y en la actividad de los catalizadores. Para poder afirmar esto último, será necesario realizar mediciones de adsorción y disociación de H<sub>2</sub> sobre nuestras muestras a diferentes estados de sulfuración/oxidación.



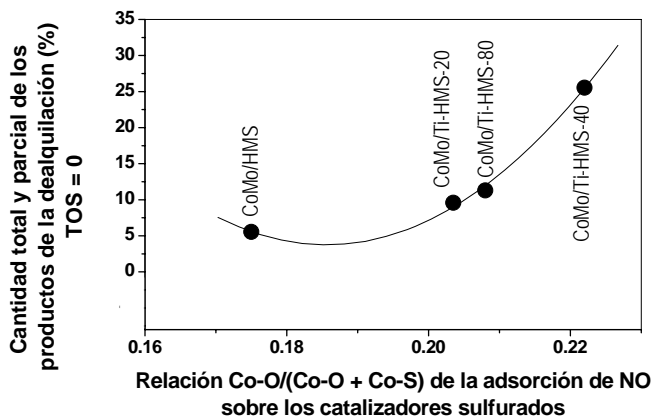
**Figura 41** Cantidad de los productos de la total y parcial dealquilación contra la fracción de las especies oxidadas de Co presentes en los catalizadores recién sulfurados, determinada por XPS.

En las Figuras 41 y 42, se muestran las dependencias entre la presencia de las especies oxidadas de Co con la actividad vía dealquilación al inicio de la reacción y después de cuatro horas de trabajo, respectivamente. Estos resultados indican que la reacción de la dealquilación depende fuertemente de la presencia de las especies oxidadas de Co. Además

la curva de la actividad de la dealquilación coincide con la curva de la cantidad total de azufre removido.

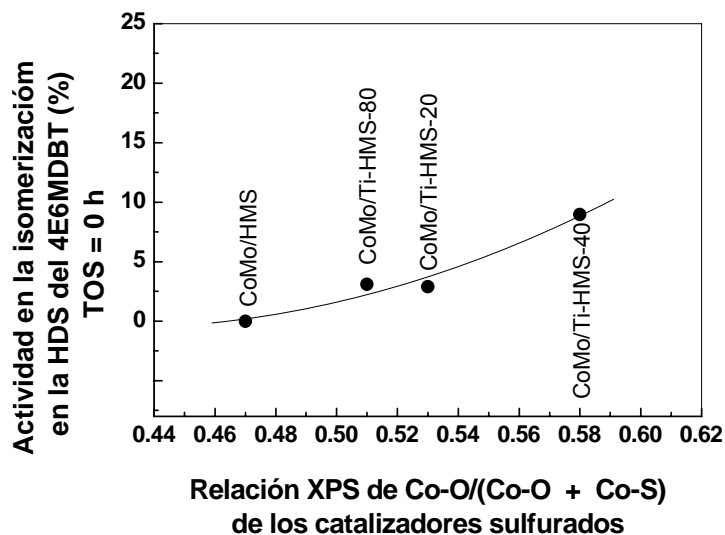


**Figura 42** Cantidad de los productos de la total y parcial dealquilación contra la fracción de las especies oxidadas de Co presentes en los catalizadores usados, determinada por XPS.

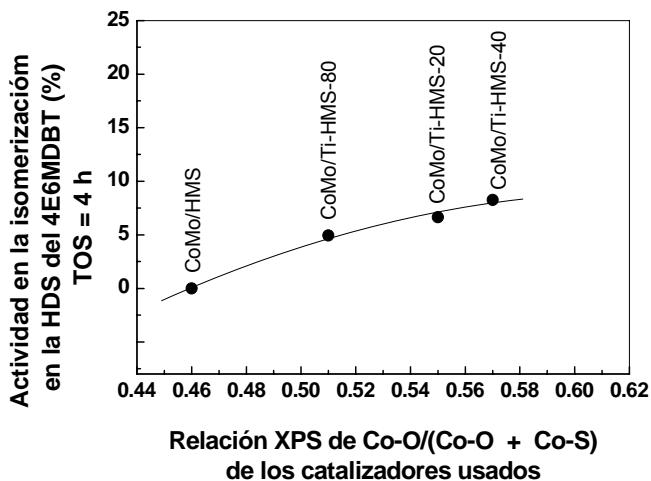


**Figura 43** Cantidad de los productos de la total y parcial dealquilación contra la fracción de las especies oxidadas de Co determinada por la adsorción de NO sobre los catalizadores recién sulfurados.

La Figura 43 muestra la curva de la actividad de la reacción *vía* dealquilación, a TOS=0, respecto a la cantidad de especies oxidadas de Co determinadas por la adsorción de NO sobre los catalizadores sulfurados. Uno puede notar que esta dependencia es la misma que la dependencia observada por XPS. Desafortunadamente, nosotros no tenemos las mediciones de NO adsorbido sobre los catalizadores usados. La actividad en la reacción de la isomerización de las muestras (al inicio de la reacción y a cuatro horas de trabajo) respecto a la cantidad de las especies oxidadas de Co de las muestras sulfuradas y las muestras usadas son presentadas en las Figuras 44 y 48, respectivamente. La curva de la actividad *vía* isomerización coincide con la curva de la dealquilación, con excepción de la actividad en la isomerización al inicio de la reacción que presentan los catalizadores CoMo/Ti-HMS-80 y CoMo/Ti-HMS-20.



**Figura 44.** Cantidad de los productos de la isomerización contra la fracción de las especies oxidadas de Co presentes en los catalizadores recién sulfurados, determinada por XPS.



**Figura 45.** Cantidad de los productos de la isomerización contra la fracción de las especies oxidadas de Co presentes en los catalizadores usados, determinada por XPS.

El catalizador CoMo/Ti-HMS-20 tiene ligeramente una mayor actividad en la HDS *vía* isomerización en comparación con el catalizador CoMo/Ti-HMS-80 aun que esta muestra (CoMo/Ti-HMS-20) tenga una cantidad ligeramente menor de especies oxidadas de Co que la muestra CoMo/Ti-HMS-80.

Curiosamente el catalizador CoMo/Ti-HMS-40 se caracteriza por presentar el menor grado de sulfuración de las especies de Co. Pareciera ser que justamente no es necesario tener una alta dispersión y un buen grado de sulfuración de las especies soportadas para obtener como resultado actividades catalíticas elevadas, pero un grado específico del grado de sulfuración/oxidación del promotor, con propiedades electrónicas específicas de las especies de Co soportadas, podría favorecer la disociación heterolítica del H<sub>2</sub>, aumentando considerablemente la actividad catalítica total.



En general, uno puede concluir que la HDS del 4E6MDBT procede inicialmente a través de las reacciones de isomerización/dealquilación de las cadenas (grupo etil y metil), y la actividad en estas reacciones se ve favorecida por la presencia de especies oxidadas de Co presentes en las muestra. Una vez que el factor estérico (ocasionado por la presencia de los grupos etil y metil) es eliminado (a través de las reacciones iniciales de dealquilación/isomerización) procede la reacción de la HDS de este compuesto *vía* desulfurización directa y/o hidrogenación.

## **7. CONCLUSIONES**

Uno de los factores más importantes en la preparación de los catalizadores soportados sobre este tipo de materiales, es que los iones de titanio estén incorporados dentro de la estructura de la sílice y no que el  $\text{TiO}_2$  este segregada sobre la superficie. La introducción de iones de titanio dentro de la estructura del material mesoporoso HMS (incluso hasta en una relación atómica de  $\text{Si/Ti} = 20$ ), resulta en una completa incorporación de los iones de titanio dentro del material, y no se detecto la formación de cristales de  $\text{TiO}_2$ . Además, estos resultados indican que el titanio preserva estructural del material HMS, sin ocasionar cambios importantes en el área superficial específica, pero si un significativo incremento en el diámetro de poro, probablemente por la diferencia entre los radios atómicos del silicio y del titanio.

Por otra parte, podemos concluir que la introducción de iones de titanio dentro de la estructura del material HMS provoca cambios importantes en las propiedades químicas y catalíticas de los materiales. Algunos cambios importantes son debidas a la presencia de titanio se enumeran a continuación:

- i) en los catalizadores que contienen titanio también se observa una ligera disminución en el los valores del área superficial y diámetro promedio de poro después de soportar las especies activas, en comparación con los soportes puros.
- ii) inhibe la formación de las fases catalíticamente inactivas de  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  y  $\beta\text{-CoMoO}_4$ , que son muy difíciles de sulfurar a las condiciones empleadas en este trabajo
- iii) mejora la dispersión de las fases activas

- iv) provoca un aumento en la acidez superficial total
- v) disminuye el grado de polimerización de las especies de Mo y promueve la formación de especies de Mo de forma irregular con mayor número de enlaces terminales de  $\text{Mo}=\text{O}_T$ .
- vi) promueve la formación de especies de Co en coordinación octaédrica
- vii) promueve la formación de especies de  $\text{MoS}_2$
- viii) disminuye el grado de sulfuración de las especies de Co soportadas y la presencia de las especies oxidadas favorecen la disociación heterolítica del  $\text{H}_2$

El análisis de los resultados de XPS en la evolución de los materiales sulfurados a usados en la HDS de 4E6MDBT nos indica que durante la reacción ocurre una re-dispersión de las especies de Mo, mientras que en las dos muestras con el más alto contenido de titanio (40 y 20) ocurre sinterizado de las partículas de Co.

En todos los casos, podemos notar que el efecto de la concentración de titanio no es lineal. El catalizador con una relación molar de  $\text{Si}/\text{Ti}=40$  presentó la mayor área superficial, la más alta cantidad de especies de Mo y Co en coordinación octaédrica, la menor temperatura de reducción (resultados preliminares), la mayor cantidad de enlaces terminales de  $\text{Mo}=\text{O}_T$ , una mayor acidez superficial. Este catalizador presentó la mayor actividad en la remoción total del azufre contenido en la molécula 4E6MDBT en comparación con los otros catalizadores estudiados, incluyendo los catalizadores industriales.

En el caso de la HDS de DBT, todos los catalizadores con un contenido de titanio, presentaron una actividad catalítica más alta que la que presento el catalizador industrial.

También, logramos observar que la presencia de iones de titanio promueve la ruta de la hidrogenación en la reacción de la HDS de DBT, pero la ruta que prevalece es la desulfurización directa.

En todos los catalizadores con un contenido de titanio la HDS de 4E6MDBT procede via total o parcial dealquilación (DA) y esta es acompañada por isomerización de las cadenas metil y etil. Entonces, las reacciones de desulfurización (DDS) e hidrogenación (HYD) toman lugar. La HDS del 4E6MDBT sobre el catalizador libre de titanio procede únicamente via DA y DDS ( $4E6MDBT \rightarrow DBT \rightarrow BF$ ).

Por ultimo, se encontró una correlación entre la cantidad de especies oxidadas de Co presentes en los catalizadores recién sulfurados y los catalizadores usados con la actividad catalítica de la HDS de DBT y del 4E6MDBT.

## REFERENCIAS

- (1) Eastwood, D.; Van de Venne, H. *NPRA Annual Meeting*, San Antonio, TX, March (1990).
- (2) Topsøe, H.; Clausen, B.S.; Massoth F.E. In *Hydrotreating Catalysts: Science and Technology*, Springer, Berlin, (1996) p. 310.
- (3) Babich, I.V.; Moulijn, J.A. *Fuel* 82 (2003) 607.
- (4) Knudsen, K.G.; Cooper, B.H.; Topsøe, H. *Appl.Catal. A: Gen.* (1999), 189, 205.
- (5) Robinson, W.R.A.M.; Van Veen, J.A.R; De Beer, V.H.J; Van Santen, R.A. *Fuel Proc. Technol.* 61 (1999) 89.
- (6) Robinson, W.R.A.M.; Van Veen, J.A.R; De Beer, V.H.J; Van Santen, R.A. *Fuel Proc. Technol.* 61 (1999) 103.
- (7) Kabe, T.; Ishihara, A.; Tajima, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1577.
- (8) Bataille, F.; Lemberton, P.; Michaud, G.; Perot, M.; Vrinat, M.; Lemaire, E.; Schulz, M.; Breyse, M.; Kasztelan, S. *J. Catal.* 191 (2000) 409.
- (9) Whitehurst D.D.; Isoda, T.; Mochida, I. *Adv. Catal.* 42 (1998) 345.
- (10) Landau M.V.; Berger, D.; Herskowitz, M. *J. Catal.* 159 (1996) 236.
- (11) Isoda, T.; Ma, X.; Mochida, I. *Preprints* 39 (1994) 584.
- (12) Kwak C.; Young Kim, M.; Choi, K.; Heup Moon, S. *Appl. Catal. A: General* 185(1) (1999) 19.

- (13) Isoda T.; Nagao, S.; Ma, X.; Korai, Y.; Mochida, I. *Energy and Fuels* 10 (1996) 1078.
- (14) Murali, D. G.; Ramakrishna, H.; Prasada Rao, T.S.R. *Catal. Lett.* 22 (1993) 351.
- (15) Okamoto, Y.; Maezawa, A.; Imanaka, T. *J. Catal.* 120 (1989) 29.
- (16) Rao, K.S.P.; Murali, D. G. *J. Catal.* 115 (1989) 227.
- (17) Massoth, F.E.; Murali, D. G.; Shabtai, J. *J. Catal.* 85 (1994) 44.
- (18) Massoth, F.E.; Murali, D. G.; Shabtai, J. *J. Catal.* 85 (1994) 52.
- (19) Rao, K.S.P.; Ramakrishna, H.; Murali, D. G. *J. Catal.* 133 (1992) 146.
- (20) Vrinat, M.; Hamon, D.; Breyse, M.; Durand, B. *Catal. Today* 20 (1994) 273.
- (21) Daly, F.P.; Ando, H.; Schmitt, J.L.; Sturm, E.A. *J. Catal.* 108 (1987) 108, 401.
- (22) Zhaobin, W.; Qin, X.; Xiexian, G.; Sham, E.L.; Grange, P.; Delmon, B. *Appl. Catal.* 63 (1990) 305.
- (23) Zhaobin, W.; Qin, X.; Xiexian, G.; Sham, E.L.; Grange, P.; Delmon, B. *Appl. Catal.* 75 (1991) 179.
- (24) Agudo, A.L. *XIV Simp. Iberoamer. Catal., Concepcion, Chile* 3 (1994) 1335.
- (25) Halachev, T.; Atanasova, P.; Agudo, A.L.; Arias, M.G.; Ramirez, J. *Appl. Catal.* 136 (1996) 161.
- (26) Ramirez, J.; Castillo, P.; Cedeño, L.; Cuevas, R.; Castillo, M.; Palacios, J.M.; Agudo, A.L. *Appl. Catal.* 132 (1995) 317.

- (27) Iwamoto, R.; Grimblot, J. *Adv. Catal.* 44 (2000) 417.
- (28) Fitz, C.W.; Rase, H.F. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22 (1983) 40.
- (29) Kresge, C.T.; Leonowich, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S. *Nature* 359 (1992) 710.
- (30) Corma, A. *Chem. Rev.* 95 (1995) 559.
- (31) Tanev, P.T.; Pinnavaia, T. *Science* 267 (1995) 865.
- (32) Segawa, K.; Santo, S. In *Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions. Studies in Surface Science and Catalysis*; Delmon, B.; F. Froment, G.F.; Grange, P.; Eds. Vol. 127 B; (1999) 127.
- (33) Halachev, T.; Nava, R.; Dimitrov, L.D. *Appl. Catal. A: Gen.* 169 (1998) 111.
- (34) Chiranjeevi, T.; Kumar, P.; Maity, S.K.; Rana, M.S.; Murali, D. G.; Prasada Rao, T.S.R. *Microp. Mesop. Mat.* 44 (2001) 547.
- (35) Chiranjeevi, T.; Kumar, P.; Rana, M.S.; Murali, D. G.; Prasada Rao, T.S.R. *J. Catal.* 181 (2002) 109.
- (36) Song, C.; in: Song, C.; Hsu, C.S.; Mochida, I. (Eds.), *Chemistry of Diesel Fuels*, Taylor & Francis, London, Chapter 1, (2001), p. 1.
- (37) Girgis, M. J.; Gates, B. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2021.
- (38) Song, C. S. *Catal. Today*, 86 (2003) 211.
- (39) Breyse, M.; Djega-Mariadassou, G.; Pessayre, S.; Geantet, C.; Vrinat, M.; Perot, G.; Lemaire, M. *Catal. Today*, 84 (2003) 129.
- (40) Babich, I. V.; Moulijn, J. A. *Fuel*, 82 (2003) 607.

- (41) Prins, R. *Adv. Catal.*, 46 (2001) 399.
- (42) Ho, T. C. *Catal. Rev.sSci. Eng.*, 30 (1988) 117.
- (43) Ma, X.; Sakanishi, K.; Mochida, I. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994) 218.
- (44) Ho, T. C. *Appl. Catal. A: Gen.*, 244 (2003) 115.
- (45) Turaga, U. T.; Song, C. S. *Catal. Today*, 86 (2003) 129.
- (46) Turaga, U. T.; Song, C. S. *Catal. Today*, 86 (2003) 265.
- (47) Startsev, A. N. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 37 (1995) 353.
- (48) Kwak, C.; Lee, J. J.; Bae, J. S.; Moon, S. H. *Appl. Catal., B: Environ.*, 35 (2001) 59.
- (49) Kabe, T.; Aoyama, Y.; Wang, D.; Ishihara, A.; Qian, W.; Hosoya, M.; Zhang, Q. *Appl. Catal., A: Gen.*, 209 (2001) 237.
- (50) Oyama, S. T.; Wang, X.; Lee, Y.-K.; Bando, K.; Requejo, F. G. *J. Catal.*, 210 (2002) 207.
- (51) Stinner, C.; Prins, R.; Weber, Th. *J. Catal.*, 202 (2001) 187.
- (52) Hyung, Kim; Xiaoliang, Ma; Chunshan, Song; Yong-Kul, L.; Oyama, T. *Energy & Fuels*, 19 (2005) 353.
- (53) Murali Dhar, G.; Srinivas, B.N.; Rana, M.S.; Kumar, M.; Maity, S.K. *Cat. Today* 86 (2003) 45.
- (54) Ramírez, J.; Macías, G.; Cedeño, L.; Gutiérrez, A.; Cuevas, A.; Castillo, P. *Cat. Today* 98 (2004) 19.
- (55) Bhaduri, M.; Hernandez, J.; Thomas, M. J. *App. Cat.* 8 (1983) 85.



- (56) Topsøe, N.Y.; Topsøe, H. *J. Catal.* 84 (1983) 386.
- (57) Massoth, E.; Murali Dhar, G.; Shabtai, J. *J. of Catal.*, 85 (1984) 53.
- (58) Murali, D. G.; Massoth, F. E.; Shabtai, J. *J. of Catal.*, 85 (1984) 44.
- (59) Yerofeyev, V. I.; Kaletchits, I. V. *J. of Catal.*, 86, (1984) 55.
- (60) Delannay, F.; *App. Catal.*, 16 (1985) 111.
- (61) Morales, A.; Ramírez de Agudelo, M.M. *Appl. Catal.*, 23 (1986) 23.
- (62) Daly, F. P.; Ando, H.; Schmitt, J. L.; Sturm, E. A. *J. of Catal.*, 108 (1987) 401.
- (63) Okamoto, Y.; Maezawal, A.; Imanaka, T. *J. of Catal.*, 120 (1989) 29.
- (64) Mangnus, P. J.; De Beer, V. H. J.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal.* 67 (1990) 119.
- (65) Duchet, J. C. ; Tilliette, M. J. ; Cornet, D. ; Vivier, L. ; Perot, G. ; Bekakra, L. ; Moreau, C. ; Szabo, G. *Catal. Today*, 10 (1991) 579.
- (66) Ramirez, J.; Ruiz-Ramirez, L.; Cedeño, L.; Harle, V.; Vrinat, M.; Breysse, M. *App. Catal. A: General*, 93 (1993) 163.
- (67) Gulková, D. ; Vít, Z. *Appl. Catal. A: General*, 125 (1994) 61.
- (68) Lee, K. D.; Lee, I.C.; Koon Park, S.; Youl Bae, S.; Woo, S. *J. of Catal.* 159 (1996) 212.
- (69) Madhusudan, K. R.; Wei, B.; Song, C. *Catal. Today*, 43 (1998) 261.
- (70) Li, D.; Nishijima, A.; Morris, D.E.; Guthrie, G.D. *J. of Catal.* 188 (1999) 111.
- (71) Ramírez, J.; Contreras, R.; Castillo, P.; Klimova, T.; Zárata, R.; Luna, R. *Appl. Catal. A: General*, 197 (2000) 69.

- (72) Klimova, T.; Lizama, L.; Amezcua, J.C.; Roquero, P.; Terrés, E.; Navarrete, J.; Domínguez, J.M. *Catal. Today*, 98 (2004) 141.
- (73) Altamirano, E.; De Los Reyes, J.A.; Murrieta, F.; Vrinat, M. *J. of Catal.*, 235 (2005) 403.
- (74) Jolanta, R.; Grzechowiak, R.; Mrozińska, K.; Masalska, A.; Góralski, J.; Rynkowski, J.; Tylus, W. *Catal. Today*, 114 (2006) 272.
- (75) Shimada, H. *Catal. Today*, 86 (2003) 17
- (76) Sakashita, Y.; Araki, Y.; Honna, K.; Shimada, H.; *Appl. Catal. A* 197 (2000) 247.
- (77) Araki, Y.; Honna, K.; Shimada, H.; *J. Catal.* 207 (2002) 361.
- (78) Ng, K.Y.S.; Gulari, E. *J. Catal.* 95 (1985) 33.
- (79) Leliveld, R.G.; Van Dillen, A.J.; Geus, J.W.; Koningsberger, D.C. *J. Catal.* 171 (1997) 115.
- (80) Matsuda, S.; Kato, A. *Appl. Catal.* 8 (1983) 149.
- (81) Shimada, H.; Sato, T.; Yoshimura, Y.; Hiraishi, J.; Nishijima, A. *J. Catal.* 110 (1988) 275.
- (82) Luck, F.; *Bull. Chim. Soc. Belg.* 100 (1991) 781.
- (83) Coulier, L.; Van Veen, J.A.R.; Niemantsverdriet, J.W. *Catal. Lett.* 79 (2002) 149.
- (84) Tanev, T.P.; Pinnavaia, T.J. *Chem. Mater.*, 8 (1996) 2068.
- (85) Gotier, S.; Tuel, A. *Zeolites*, 15 (1995) 601.

- (86) Khodakov, A.Y.; Griboval-Constant, A.; Bechara, R.; Villain, F. *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 9805.
- (87) Pauly, T.R.; Lu, Yu; Pinnavaia, T.J.; Billinger, S.J.L.; Riker, T.P. *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 8835.
- (88) Zhang, W.; Fröba, M.; Wang, J.; Tanev, P.T.; Wong, J.; Pinnavaia, T.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 9164.
- (89) Klaas, J.; Schulz-Ekloff, G.; Jaeger, N. I. *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 1305.
- (90) Kosuge, K.; Singh, P.S. *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 3563.
- (91) Choi, H.C.; Jung, Y.M.; Kim, S.B. *Vibr. Spectr.*, 37(1) (2005) 33.
- (92) Prakash, A.M.; Sung-Suh, H.M.; Kevan, L. *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 85.
- (93) Notari, B. *Adv. Catal.*, 41 (1996) 253.
- (94) Geobaldo, F.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; Giamello, E.; Leofanti, G.; Petrini, G. *Catal. Lett.*, 16 (1992) 109.
- (95) Anpo, M.; Nakaya, H.; Kodama, S.; Kubokawa, Y. *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 1633.
- (96) Capel-Sánchez, M.C.; Campos-Martín, J.M.; Fierro, J.L.G.; De Frutos, M.P.; Padilla Polo, A. *Chem. Commun.* (2000) 855.
- (97) Schraml-Marth, M.L.; Waltehr, K.; Wokaun, A. *J Non-Cryst. Solids*, 111 (1992) 143.

- (98) Davydov, A.A. in: Rochester, C.H. (Ed.), *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, John Wiley & Sons, (1990).
- (99) Centeno, M. A.; Carrizosa, I.; Odriozola, J. A. *App. Catal. A: Gen.*, 29 (2001) 307.
- (100) Pawelec, B.; Cano-Serrano, E.; Campos-Martin, J.M.; Navarro, R.M.; Thomas, S.; Fierro, J.L.G. *Appl. Catal. A: Gen.*, 275 (2004) 127.
- (101) Delsarte, S.; Grange, P. *Appl. Catal. A: Gen.* (2004) 259269.
- (102) Rees, L. V. C.; Onyestyák, G. *Microp. Mesop. Mat.* 28 (1999) 293.
- (103) Ramis, G.; Busca, G.; Lorenzelli, V.; Forzatti, P. *Appl. Catal. A: Gen.*, 64 (1990) 243.
- (104) Cauzzi, D.; Deltratti, M.; Predieri, G.; Tiripicchio, A.; Kaddouri, A.; Mazzocchia, C.; Tempesti, E.; Armigliato, A.; Vignali, C. *Appl. Catal. A: Gen.*, 182 (1999) 125.
- (105) Radwan, N.R.E.; Ghozza, A.M.; El-Shobaky, G.A. *Thermochim. Acta*, 98 (2003) 211.
- (106) Zepeda, T.; Halachev, T.; Nava, R.; Pawelec, B.; Klimova, T.; Fuentes, G.A.; Fierro, J.L.G. *Chem. Mater.* 17 (2005) 4062.
- (107) Pawelec, B.; Damyanova, S.; Mariscal, R.; Fierro, J. L. G.; Sobrados, I.; Sanz, J.; Petrov, L.; *J. Catal.*, 223(1) (2004) 86.
- (108) Armaroli, T. *Top. Catal.*, 15 (2001) 63.

- (109) Damyanova, S.; Dimitrov, L.; Mariscal, R.; Fierro, J.L.G.; Petrov, L.; Sobrados, I.; *Appl. Catal. A: Gen.*, 256 (2003) 183.
- (110) Razi, S.; Seyedmonir, S.; Abdo, S.; Russell, F. Howe, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 1233.
- (111) Andrei, M.; Vera, E.; Pogareva, G.; Alexander, G.; Shashkin, V. *J. Non. Cry. Sol.*, 332 (2003) 93.
- (112) Schacht, P.; Noreña-Franco, L.; Ancheyta, J.; Ramírez, J.; Hernández-Pérez, I.; García, L.A.; *Catal. Today* 98 (2004) 115.
- (113) Mastikhin, V. M.; Mudrakovski, I. L.; Nosov, A. V.; *Prog. NMR Spectrosc.*, 23 (1991) 259.
- (114) Mastikhin, V. M.; Terskikh, V. V.; Lapina, O. B.; Filimonova, S. V.; Seidel, M.; Knözinger, H. *Solid State NMR*, 4 (1995) 369.
- (115) Chung, K.S.; Massoth, F.E. *J. Catal.*, 64 (1980) 320.
- (116) Fournier, M.; Louis, C.; Che, M.; Chaquin, P.; Masure, D. *J. Catal.*, 11 (1989) 400.
- (117) Praliaud, H. *J. Less-Common Met.*, 54 (1977) 387.
- (118) Verberckmoes, A.A.; Uytterhoeven, M.C.; Schoonheydt, R.A. *Zeolites*, 19 (1997) 180.
- (119) Papadopoulou, Ch.; Vakros, J.; Matralis, H.K.; Voyiatzis, G.A.; Kordulis, Ch.; *J. Colloid Interface Sci.*, 274 (2004) 159.
- (120) Herrera, J.E.; Resasco, D.E. *J. Catal.*, 221 (2004) 354.

- (121) Hanke, W.; Bienert, R.; Jerchkewitz, H.G. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 414 (1975) 109.
- (122) Matralis, H.K.; Papadopoulou, Ch.; Lycourghiotis, A. *Appl. Catal. A : Gen.*, 116 (1994) 221.
- (123) Pascal, P. *Nouveau Traité de Chimie Minérale*; Masson, Ed.; Tome XVII (1963) 354.
- (124) Portela, L.; Grange, P.; Delmon, B. *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 37 (1995) 699.
- (125) Kung, M.C.; Kung, H.H. *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 27 (1985) 425.
- (126) Vladov, Ch.; Petrov, L.A.; Ytua, B.; Topalova, K., *Appl. Catal. A: general* 94 (1993) 205.
- (127) Gajardo, P.; Mathieux, A.; Grange, P.; Delmon, B., *Appl. Catal.* 3 (1982) 347.
- (128) Chung, K.S. ; Massoth, F.E., *J. Catal.* 64 (1980) 320.
- (129) Cheng, C.P.; Schrader, G.L. *J. Catal.* 60 (1979) 276.
- (130) Desikan, A.N.; Huang, L.; Oyama, S.T. *J. Phys. Chem.* 95(24) (1991) 10050.
- (131) Jeziorowski, H.; Knözinger, H.; Grange, P.; Gajardo, P. *J. Phys. Chem.* 84(14) (1980) 1825.
- (132) La Parola, V.; Deganello, G.; Tewell, C.R.; Venecia, A.M. *Appl. Catal. A: General* 235 (2002) 171–180
- (133) Atanasova, P.; Tabakova, T.; Vladov, Ch.; Halachev, T.; Lopez Agudo, A. *Appl. Catal. A : Gen.*, 161 (1997) 105.
- (134) Wang, X.; Ozkan, U.S. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1882.

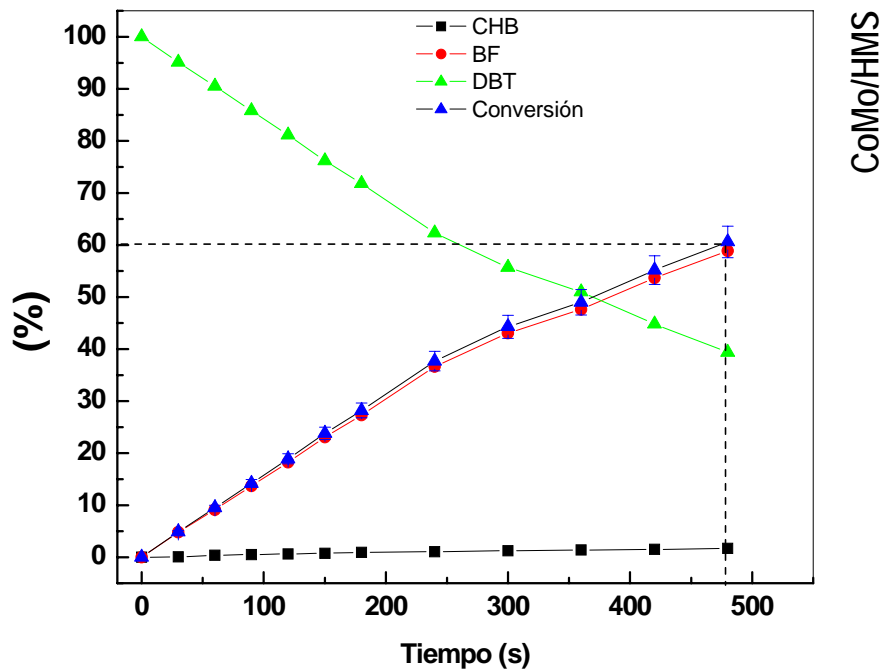
- (135) Wang, X.; Ozkan, U.S. *J. Mol. Cat. A* 232 (2005) 101.
- (136) Ward, J. W.; *Zeolite Chemystri and Catalisis*, Rabo, J. A.; Ed., ACS Monograph
- (137) Peri, J.B. *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 1615.
- (138) O'Young, C.L.; Yang, C.H.; De Canio, S.J.; Patel, M.S.; Storm, D.A. *J. Catal.*, 113 (1988) 307.
- (139) Segawa, K.I.; Hall, W.K. *J. Catal.*, 77 (1982) 221.
- (140) Valyon, J.; Hall, W.K. *J. Catal.*, 84 (1983) 216.
- (141) Prada Silvy, R.; Beuken, J.M.; Fierro, J.L.G.; Bertrand, P.; Delmon, B. *Surf. Interface Anal.*, 8 (1986) 167.
- (142) Cáceres, C.; Fierro, J.L.G.; López Agudo, A.; Severino, F.; Laine, J. *J. Catal.*, 97 (1986) 219.
- (143) Valyon, J.; Schneider, R.L.; Hall, W.K. *J. Catal.*, 85 (1984) 277.
- (144) Okamoto, Y.; Katoh, Y.; Mori, Y.; Imanaka, T.; Teranishi, S. *J. Catal.*, 70 (1981) 445
- (145) Topsøe, N.Y.; Topsøe, H. *J. Catal.*, 75 (1982) 354
- (146) Ramírez, J.; Cuevas, R.; López Agudo, A.; Fierro, J.L.G. *Appl. Catal.*, 57 (1990) 223.
- (147) Yao, H.C.; Shelef, M. *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 240.
- (148) Ramirez, J.; Cuevas, R.; Lopez Agudo, A.; Fierro, J.L.G. *Appl. Catal.* 57 (1990) 223.

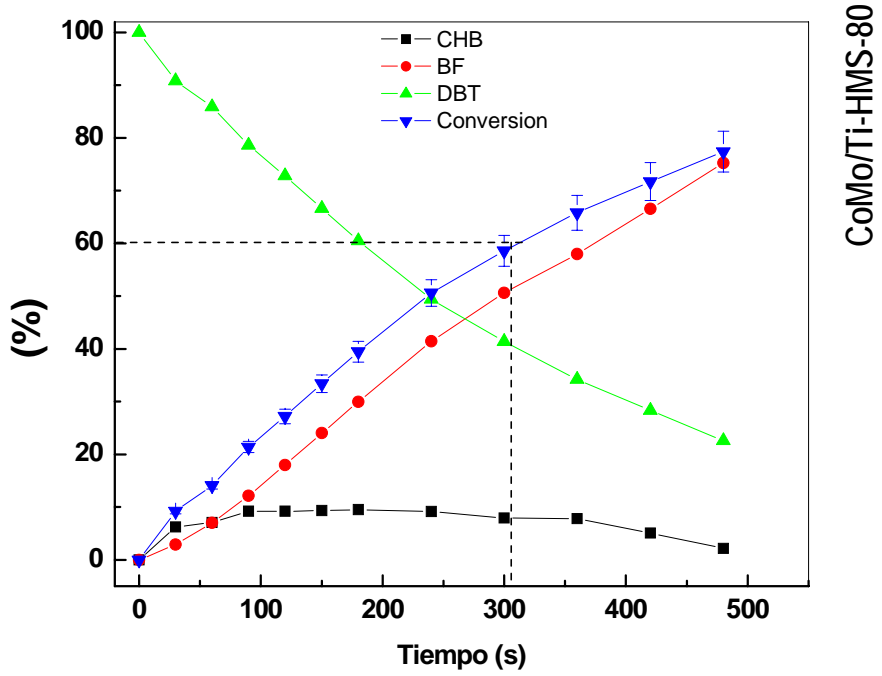
- (149) Kabe, K.; Ishihara, A.; Qian, W. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*, Kodansha, Tokyo, (1999).
- (150) Yamada, M.; Obara, T. *J. Japan Petr. Inst.*, 33-4 (1990) 221.
- (151) Topsøe, H.; Clausen, B.S.; Topsøe, N.; Pederson, E.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25 (1986) 25.
- (152) Prada Silvy, R.; Fierro, J.L.G.; Grange, P.; Delmon, B. in *Preparation of Catalysis IV* (Delmon, B.; Grange, P.; Jacobs, P. A.; Poncelet, G. eds.) Elsevier, Amsterdam, (1987) 605.
- (153) "Practical Surface Analysis. Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", (Briggs, D.; Seah, M.P. Eds.), Wiley, New York/Salle and Sauerländer, (1990) 607.
- (154) Nefedov, V.I.; Firsov, M.N.; Shaplygin, I.S.; *J. Elec. Spect. Rel. Phen.* 26 (1982) 65.
- (155) Arnoldy, P.; Franken, M.C.; Scheffer, B.; Moulijn, J.A. *J. Catal.* 96 (1985) 381.
- (156) Kim, H.; Lee, J.J.; Koh, J.H.; Moon, S.H. *Appl. Catal. B: Environ.*, 50 (2004) 17.
- (157) Declerck-Grimee, R.I; Canesson, P.; Friedman, R.M.; Fripiat, J.J. *J. Phys. Chem.* 82(8) (1978) 889.



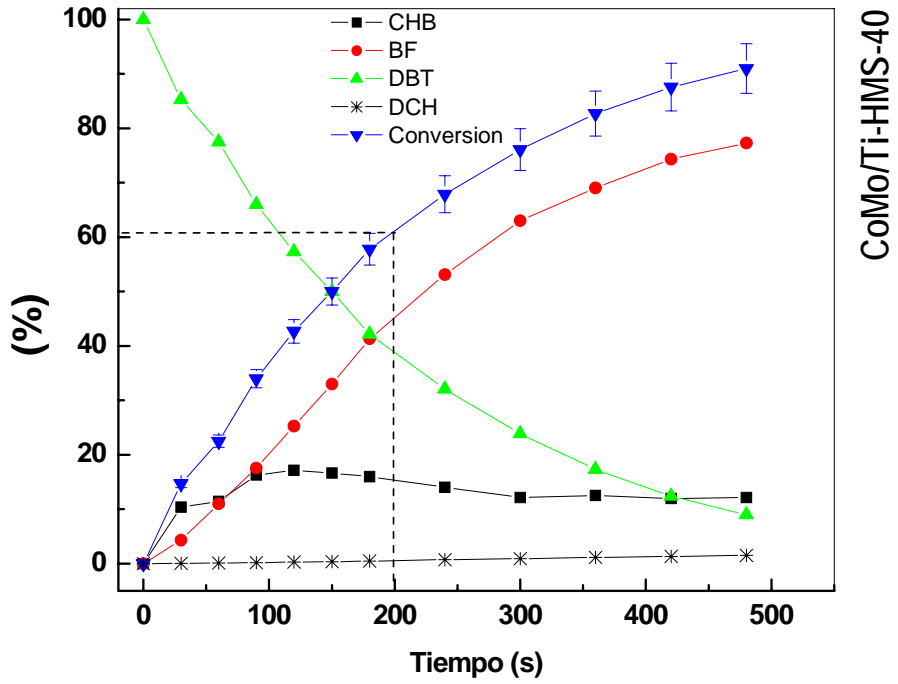
# ANEXO 1

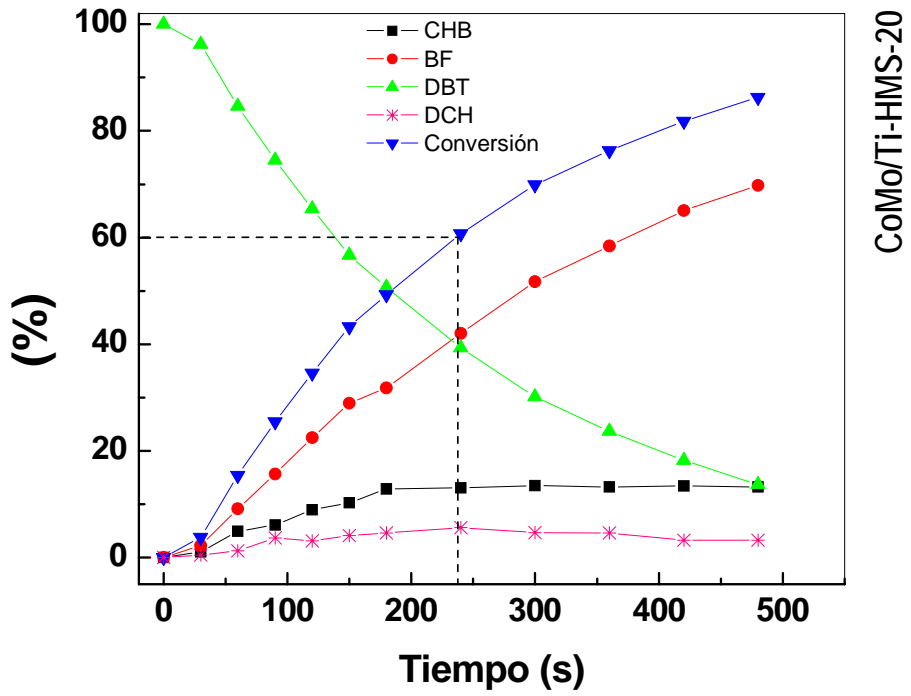
Distribución de los productos y grado de conversión (con un error del 10%) de la HDS de DBT sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS e industrial.

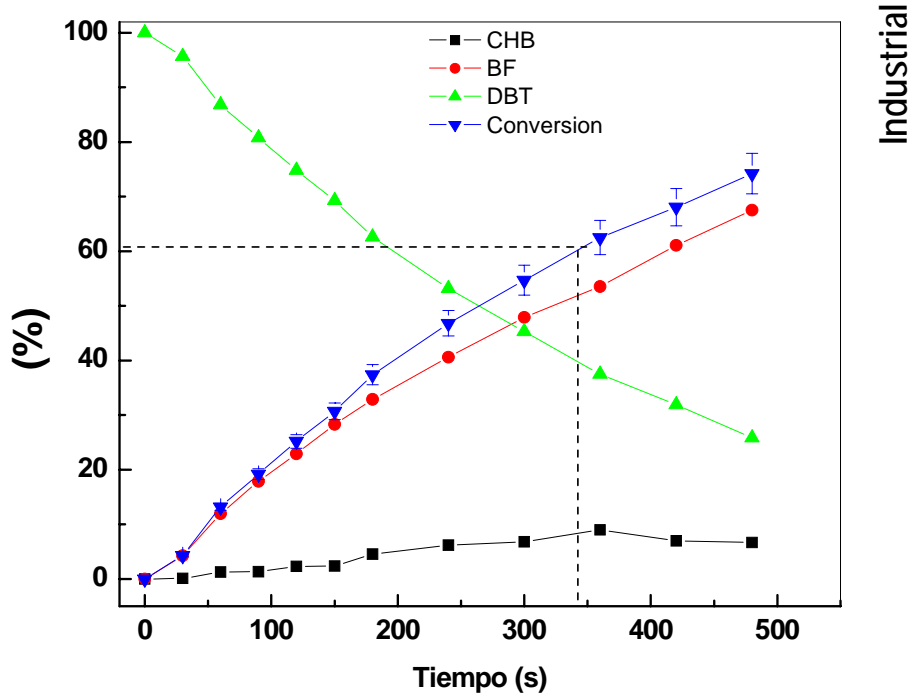




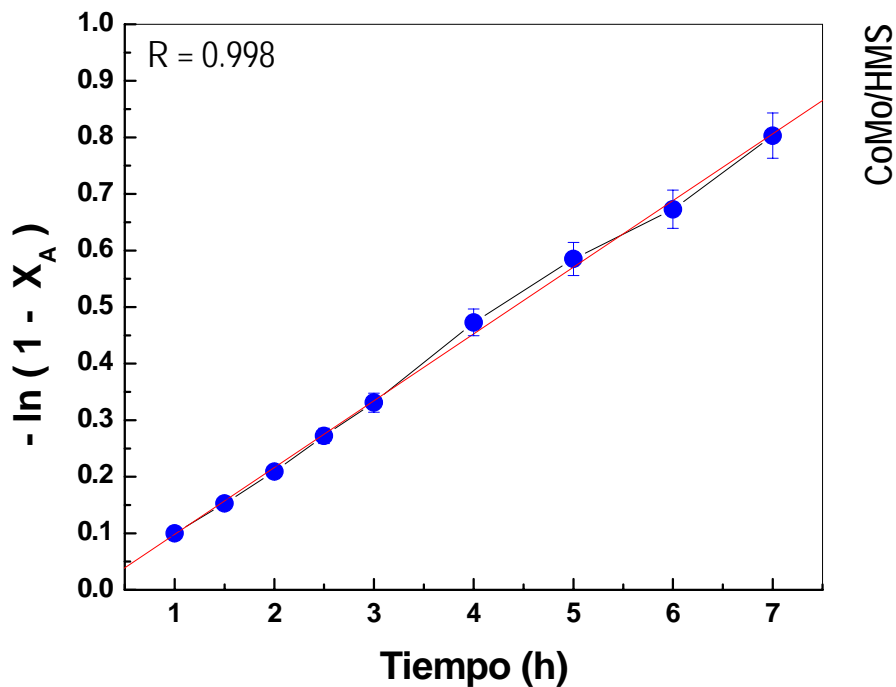
CoMo/Ti-HMS-80

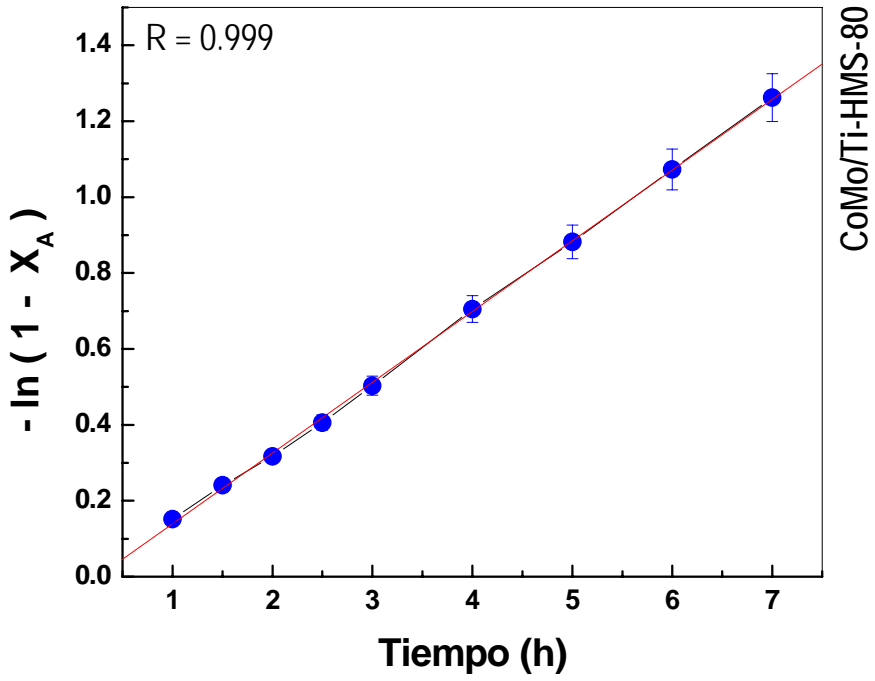




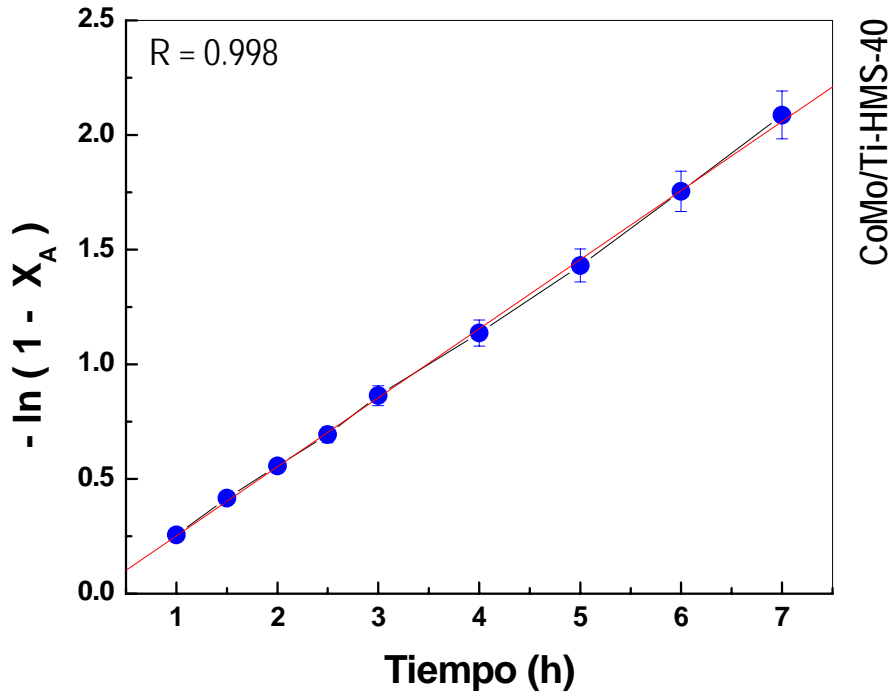


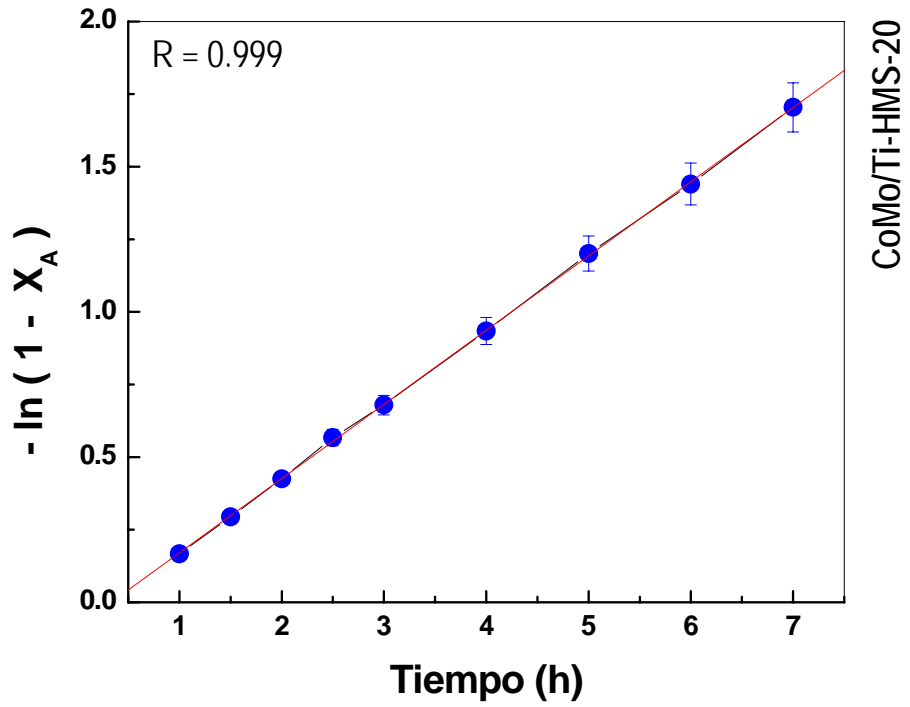
Ajuste matemático a una ecuación cinética de primer orden de la HDS de DBT sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS e industrial con un error del 10%.

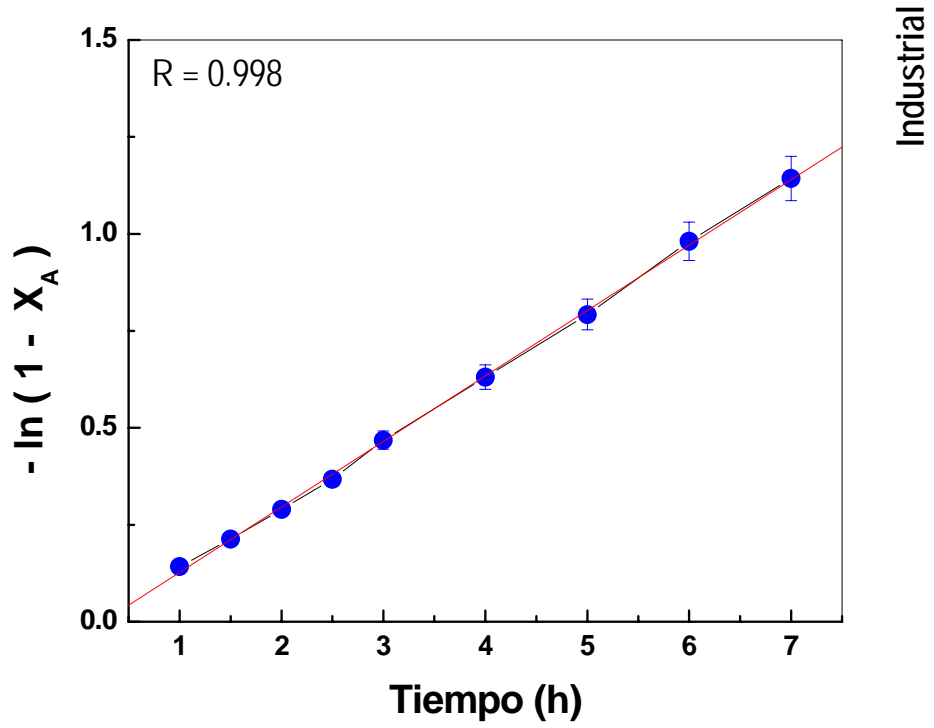












# ANEXO 2

Distribución de los productos y grado de conversión (con un error del 10%) de la HDS de 4E6MDBT sobre los catalizadores CoMo/Ti(x)-HMS e industrial.

