

SOPORTES SBA-15 MODIFICADOS CON Ti Y Zr POR INJERTADO QUÍMICO PARA CATALIZADORES NiMo DE HDS PROFUNDA

SBA-15 SUPPORTS MODIFIED WITH Ti AND Zr BY CHEMICAL GRAFTING FOR NiMo DEEP HDS CATALYSTS

O. Gutiérrez-Tinoco¹, K. Romero-Moreno¹, E. Leocadio-Cerón¹,
G. Fuentes-Zurita² y T. Klimova-Berestneva^{1*}

¹ Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, Lab. 222, Conjunto "E",
Cd. Universitaria, 04510, D.F., México

² Área de Ingeniería Química, UAM-I, Av. Michoacán y Purísima, Iztapalapa, 09340, D.F.,
México

Recibido 10 de Febrero 2006; Aceptado 2 de Mayo 2006

Resumen

Se sintetizaron soportes SBA-15 modificados con TiO₂ o ZrO₂ por el método de injertado químico. Las especies incorporadas (tanto el TiO₂ como el ZrO₂) mostraron una alta dispersión sobre la superficie del SBA-15 (DRS, DRX). En los catalizadores de NiMo soportados sobre los materiales tipo SBA-15, la dispersión de las especies oxidadas de Ni y Mo se incrementó con la incorporación de TiO₂ o ZrO₂ al soporte. El efecto dispersante es más fuerte con la incorporación de ZrO₂. Las pruebas catalíticas realizadas en la hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) mostraron que la modificación del soporte SBA-15 con especies de Ti o Zr mejora apreciablemente la actividad del catalizador de NiMo en la HDS de dibenzotiofenos refractarios. La actividad presentada por los catalizadores de NiMo está estrechamente relacionada con la dispersión de las especies metálicas (Mo y Ni) sobre la superficie del soporte.

Palabras clave: 4,6-Dimetildibenzotiofeno; HDS profunda; catalizadores de NiMo; SBA-15; titanía; zirconia.

Abstract

SBA-15 supports modified with TiO₂ or ZrO₂ were prepared by grafting procedure. TiO₂ and ZrO₂ surface species were found to be well dispersed on SBA-15 surface (DRS, XRD). In the NiMo catalysts supported on SBA-15 materials, the dispersion of Ni and Mo oxide species increased with TiO₂ or ZrO₂ loading in the support. A larger dispersion effect is observed with the ZrO₂ loading. Catalytic activity tests in 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) hydrodesulfurization (HDS) showed that the modification of SBA-15 supports with Ti and Zr species significantly improves the performance of NiMo catalysts in HDS of refractory dibenzothiophenes. The activity observed for the NiMo catalysts is closely related with the metallic species (Mo and Ni) dispersion on the support surface.

Keywords: 4,6-Dimethyldibenzothiophene; deep HDS; NiMo catalysts; SBA-15; titanía; zirconia.

1. Introducción

Los materiales SBA-15 son novedosas estructuras de sílice formadas por mesoporos cilíndricos de diámetro uniforme ordenados en un arreglo hexagonal. Estos materiales tienen áreas superficiales y volúmenes de poro grandes, además de paredes gruesas en comparación con materiales similares como los MCM's

(Zhao y col., 1998). Los sólidos SBA ya han sido probados en una variedad de aplicaciones como adsorbentes, soportes catalíticos, etc. Sin embargo, los reportes de su uso en hidrodesulfuración (HDS) han sido muy escasos y se limitan a la desulfuración de moléculas no refractarias, como el dibenzotiofeno sobre catalizadores soportados en SBA-15 de sílice pura (Vradman y col., 2003). En el presente

* Autor para la correspondencia: E-mail: klimova@servidor.unam.mx
Tel./Fax: +52+55+56225371

trabajo, con el objetivo de obtener un catalizador efectivo para HDS de compuestos refractarios, se sintetizó y caracterizó una serie de catalizadores de NiMo soportados en SBA-15 modificado con TiO_2 y ZrO_2 por el método de injertado químico. Además se llevó a cabo la evaluación de la estabilidad térmica de los soportes SBA-15 modificados con titanio o zirconia. La actividad catalítica de las nuevas formulaciones preparadas se evaluó en HDS de 4,6-DMDBT.

2. Experimental

El SBA-15 de sílice pura fue sintetizado usando Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Aldrich) y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice según la metodología reportada en la literatura (Zhao y col., 1998). La incorporación de heteroátomos (Ti, Zr) se realizó de acuerdo a metodología conocida (Yongzhong y col., 2003) mediante el injertado de alcóxidos de Ti^{4+} y Zr^{4+} en la superficie del SBA-15. Como las fuentes de titanio y zirconio se utilizaron isopropóxido de titanio (IV) ($\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$, 97 %, Aldrich) y propóxido de zirconio (IV) ($\text{Zr}(\text{n-PrO})_4$, solución al 70 % en 1-propanol, Aldrich). Se utilizó etanol absoluto como disolvente (EtOH , Aldrich, 99.99 %). El procedimiento de injertado químico se realizó de la siguiente manera: el alcóxido de Ti^{4+} o Zr^{4+} se disolvió en EtOH , 20 min después a esta solución se agregó el SBA-15 manteniendo esta mezcla con agitación constante a temperatura ambiente durante 8 h. Posteriormente el sólido resultante se filtró a vacío, se lavó tres veces con EtOH absoluto para eliminar el exceso de alcóxido metálico utilizado, se secó a 100 °C (12 h) y se calcinó a 550 °C por 5 h.

Para obtener los catalizadores de NiMo, los soportes calcinados fueron impregnados sucesivamente usando soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) y nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich). El precursor de molibdeno fue impregnado

primero. Después de cada impregnación, los catalizadores fueron secados (100 °C, 24 h) y calcinados (500 °C, 4 h). La composición nominal de los catalizadores fue 12 % en peso de MoO_3 y 3 % en peso de NiO . A partir de los catalizadores oxidados, se obtuvieron los catalizadores sulfurados activos para HDS por un proceso de sulfuración que consiste en pasar un flujo de 15 % en volumen de H_2S en H_2 por 4 horas a 400 °C. Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Se usó un reactor Batch a condiciones de 300 °C y 7.3 MPa de presión total. Las pruebas de actividad catalítica se realizaron utilizando 0.15 g de catalizador y 40 ml de solución de 4,6-DMDBT en n-hexadecano (0.024 mol/l) durante 8 h. El curso de la reacción fue seguido tomando muestras de la mezcla reaccionante cada hora y analizándolas por cromatografía de gases.

Todos los materiales fueron caracterizados por fisisorción de N_2 en el equipo ASAP 2000 de Micromeritics, difracción de rayos X (DRX) en el difractómetro Siemens D5000, reflectancia difusa de UV-Vis (DRS) utilizando el espectrofotómetro Cary [5E], reducción a temperatura programada (TPR) (equipo ISRI-RIG-100), microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM-EDX) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) utilizando los microscopios electrónicos JEOL 5900 LV y JEOL 2010, respectivamente. La estabilidad térmica de los soportes SBA-15-Ti y -Zr fue evaluada sometiendo los materiales a temperaturas desde 550 °C hasta 1000 °C por una hora.

3. Resultados y discusión

El contenido de óxido metálico (TiO_2 o ZrO_2) en los soportes fue determinado por SEM-EDX realizando el análisis elemental de diez áreas seleccionadas al azar en la superficie de cada material y promediando los resultados obtenidos. Se encontró que el contenido de los óxidos metálicos injertados

fue de 19.2 ± 0.2 % en peso de TiO_2 (soporte SBA-15-Ti) o 21.1 ± 0.3 % en peso de ZrO_2 (soporte SBA-15-Zr). La incorporación de TiO_2 o ZrO_2 en la superficie de SBA-15 produce un decremento en las propiedades texturales de SBA-15, lo cual es más notorio en los materiales que contienen ZrO_2 (Tabla 1). Este decremento puede deberse al aumento de la densidad del material después de la incorporación de óxidos de Ti y Zr en la superficie. Sin embargo, la forma característica de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 (Fig. 1, isothermas a, b y c) y el patrón de DRX de ángulos bajos donde se observan los tres picos intensos característicos del SBA-15 (reflecciones (100), (110) y (200), Fig. 2) se mantienen después de la incorporación de TiO_2 o ZrO_2 .

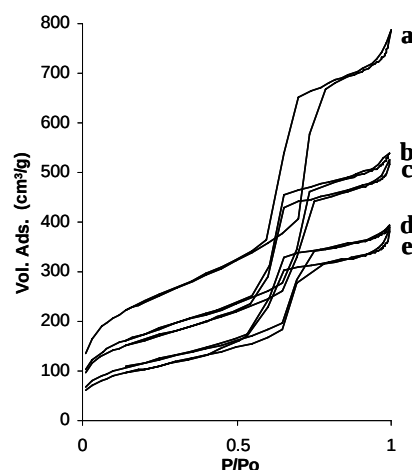


Fig. 1. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de soportes y catalizadores: a) SBA-15 de sílice pura, b) SBA-15-Ti, c) SBA-15-Zr, d) NiMo/SBA-15-Ti, e) NiMo/SBA-15-Zr.

Tabla 1. Propiedades texturales y estructurales de los soportes: área superficial (S_{BET}), área de microporos (S_{M}), volumen de poros (V_{P}), volumen de microporos (V_{M}), diámetro de poro (D), parámetro de celda unitaria (a_0) y espesor de pared (δ).

Soporte	S_{BET} (m^2/g)	S_{M} (m^2/g)	V_{P} (cm^3/g)	V_{M} (cm^3/g)	D (Å)	a_0 (Å)	δ (Å)*
SBA-15	862	139	1.151	0.053	56	102	46
SBA-15-Ti	638	121	0.853	0.049	57	102	45
SBA-15-Zr	543	102	0.706	0.041	57	102	45

* El espesor de pared (δ) fue calculado como $\delta = a_0 - D$, donde a_0 es el parámetro de celda unitaria de SBA-15 determinado por DRX de ángulos bajos ($a_0 = d_{100} \times 2/\sqrt{3}$) y D es el diámetro de poro determinado a partir de la isoterma de desorción de nitrógeno.

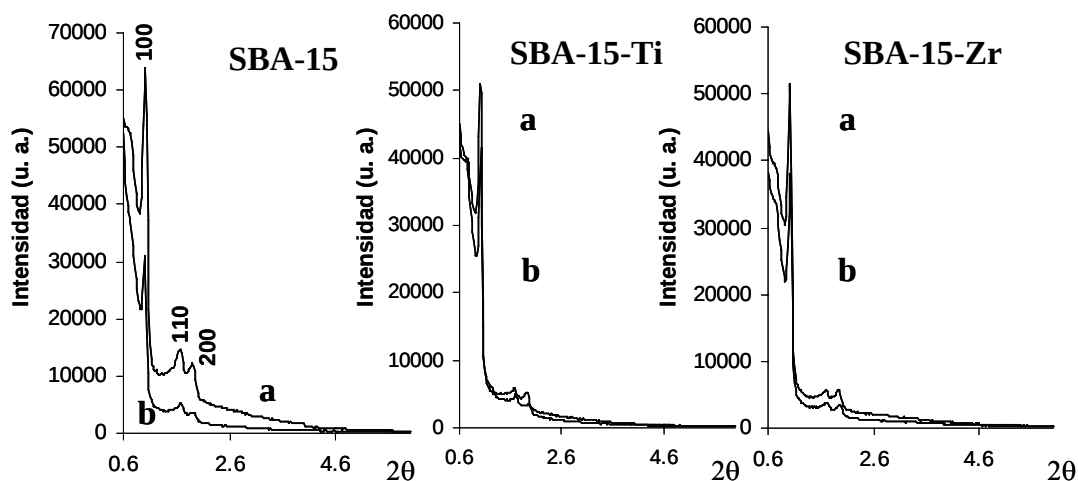


Fig. 2. Difractogramas de DRX de ángulos bajos de soportes (a) y catalizadores de NiMo correspondientes (b).

La dispersión de las especies oxidadas de Ti o Zr injertadas en la superficie de SBA-15 fue caracterizada mediante la espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Vis (Fig. 3). En el espectro DRS del precursor de sílice pura (Fig. 3, a) no se presentan señales en el intervalo de longitudes de onda estudiado. En el espectro de la muestra SBA-15-Ti (Fig. 3, b) se observa la banda de absorción con el máximo en 225 nm que se debe a transferencia de carga de ligante a metal (LMCT) en la cual participan los átomos de titanio aislados en coordinación tetraédrica. Adicionalmente, la ausencia de la absorción en 330 nm en el espectro de este soporte indica que la muestra modificada con titanio está libre de titanio anatasa (especies de TiO_2 aglomeradas). En el espectro DRS de SBA-15-Zr (Fig. 3, c) se observa únicamente la banda de absorción en 200 nm, que corresponde a LMCT con la participación de especies de Zr^{4+} aisladas en coordinación tetraédrica. Los resultados de la caracterización de soportes injertados con Ti o Zr, al igual que las observaciones por DRX de polvos donde no se detectó la formación de alguna fase cristalina de TiO_2 o ZrO_2 , apuntan a una buena dispersión de las especies oxidadas de titanio o zirconio incorporadas en la superficie de SBA-15 por injertado químico.

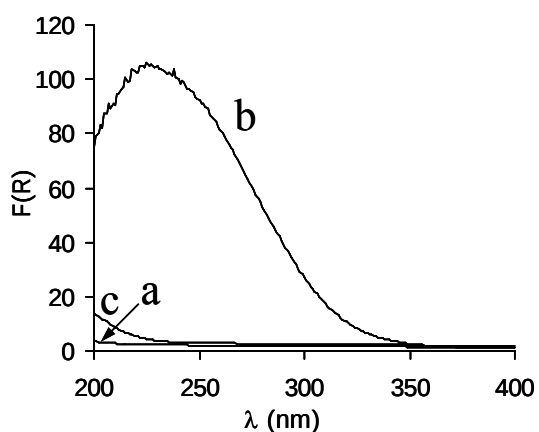


Fig. 3. Espectros de DRS de los soportes: SBA-15 (a), SBA-15-Ti (b) y SBA-15-Zr (c).

Las pruebas de estabilidad térmica de soportes modificados con titanio o zirconia se realizaron para determinar hasta que temperatura estos materiales pueden ser tratados térmicamente, sin cambios significativos en su estructura. Por fisisorción de N_2 se observó que todos los materiales tipo SBA-15 (de sílice pura y modificados con TiO_2 o ZrO_2) mantuvieron las características de sus poros hasta una temperatura de 900 °C (Fig. 4). El análisis más detallado de los valores de las propiedades texturales de las muestras tratadas térmicamente (Tabla 2), indica que el tratamiento a 700 ú 800 °C resulta en una disminución ligera de área específica. Sin embargo, esta disminución se debe principalmente a la desaparición de microporos a temperaturas altas de calcinación evidenciada por la disminución drástica de su área. Mediante DRX de polvos (Fig. 5), en los materiales SBA-15-Ti, se observó la formación de fase cristalina anatasa, a 1000 °C, cuando ocurre la destrucción completa del material. En el material SBA-15-Zr, a 800 °C se formó la fase cristalina tetragonal de ZrO_2 , la cual se mantuvo también a temperaturas de calcinación mayores (900 y 1000 °C).

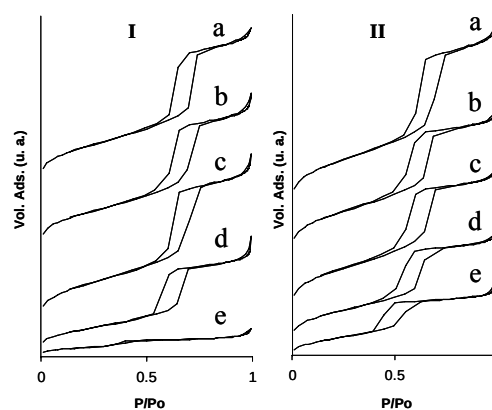


Fig. 4. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales SBA-15-Ti (I) y SBA-15-Zr (II) sometidos a pruebas térmicas. Las temperaturas de calcinación son: a) 550 °C, b) 700 °C, c) 800 °C, d) 900 °C y e) 1000 °C.

Tabla 2. Propiedades texturales de los soportes después de las pruebas de estabilidad térmica: área superficial (S_{BET} , m^2/g) y área de microporos (S_{M} , m^2/g).

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	SBA-15		SBA-15-Ti		SBA-15-Zr	
	S_{BET}	S_{M}	S_{BET}	S_{M}	S_{BET}	S_{M}
550	862	139	638	121	543	100
700	751	89	532	54	509	66
800	715	61	512	11	487	42
900	499	50	337	6	358	26
1000	259	0	104	0	229	0

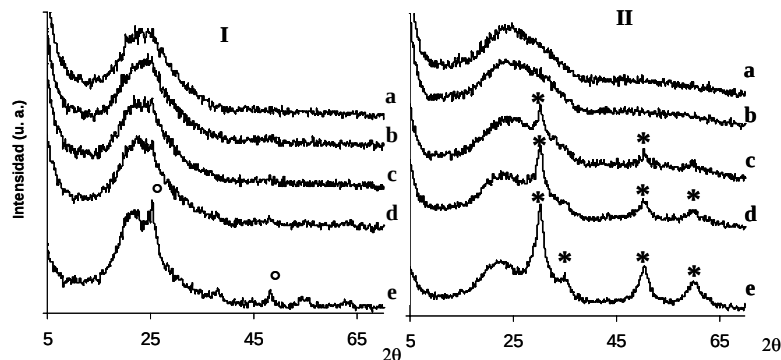


Fig. 5. Patrones de DRX de polvos de los materiales SBA-15-Ti (I) y SBA-15-Zr (II) sometidos a pruebas térmicas. Las temperaturas de calcinación son: a) 550 $^{\circ}\text{C}$, b) 700 $^{\circ}\text{C}$, c) 800 $^{\circ}\text{C}$, d) 900 $^{\circ}\text{C}$ y e) 1000 $^{\circ}\text{C}$. TiO_2 anatasa ($^{\circ}$), ZrO_2 tetragonal (*).

Tabla 3. Propiedades texturales y estructurales de los catalizadores: área superficial (S_{BET}), área de microporos (S_{M}), volumen de poros (V_{P}), volumen de microporos (V_{M}), diámetro de poro (D), parámetro de celda unitaria (a_0) y espesor de pared (δ).

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	S_{M} (m^2/g)	V_{P} (cm^3/g)	V_{M} (cm^3/g)	D ($\text{\AA}$)	a_0 ($\text{\AA}$)	δ ($\text{\AA}$)
NiMo/SBA-15	549	70	0.784	0.026	55	102	47
NiMo/SBA-15-Ti	398	42	0.575	0.014	50	102	52
NiMo/SBA-15-Zr	377	43	0.552	0.015	53	102	49

La nomenclatura utilizada para los catalizadores sintetizados es NiMo/SBA-15 donde el soporte es de sílice pura y NiMo/SBA-15-M donde la superficie del SBA-15 se modificó con algún metal M (Ti o Zr). En la Tabla 3 se presentan las propiedades texturales de los catalizadores NiMo determinadas por fisisorción de N_2 . Después de la incorporación de Ni y Mo, todas las propiedades disminuyen respecto a los soportes correspondientes pero aún son superiores a las observadas en los catalizadores tradicionales soportados en γ -alúmina. Además, la forma de las isothermas de adsorción-desorción no cambia

considerablemente con respecto a los soportes (Fig. 1, isothermas d y e). En los catalizadores, la dispersión de las especies oxidadas de Mo se incrementó con la presencia de TiO_2 o ZrO_2 en comparación con aquellas depositadas sobre el soporte SBA-15 de sílice pura (DRX, Fig. 6). Así, en el difractograma del catalizador NiMo soportado en SBA-15 de sílice pura se observan las señales de la fase cristalina de MoO_3 (Fig. 6, a). El tamaño de cristales de esta fase estimado utilizando la ecuación de Scherrer es de aproximadamente 72 nm, lo que es mayor que el diámetro de mesoporos del soporte SBA-15 indicando que estos

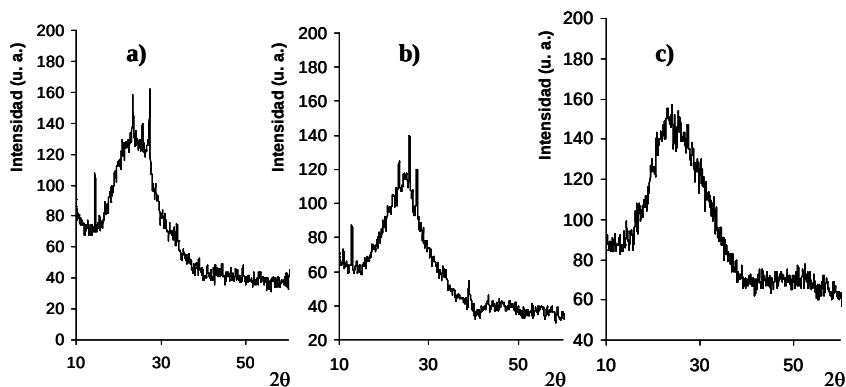


Fig. 6. Patrones de DRX de polvos de los catalizadores: a) NiMo/SBA-15, b) NiMo/SBA-15-Ti, c) NiMo/SBA-15-Zr. Todas las señales presentes corresponden al MoO_3 cristalino.

cristales deben de estar depositados en la superficie externa de las partículas de SBA-15. Adicionalmente fue estimada la cantidad de molibdeno que se encuentra en forma de MoO_3 cristalino la cual para el catalizador NiMo/SBA-15 resultó ser de 2% en peso de MoO_3 . Este resultado indica que en el catalizador NiMo/SBA-15 deben estar presentes especies de molibdeno con diferentes características: especies dispersas localizadas en el interior de los mesoporos del soporte (a estas especies corresponde un 80 % de todo el molibdeno depositado) y especies aglomeradas que forman cristales grandes de MoO_3 y se localizan en la superficie externa de las partículas del soporte (en esta forma se encuentra un 20 % de todo el molibdeno depositado). El injertado de titanio en SBA-15 produce una disminución en el tamaño de los cristales de MoO_3 (hasta 49 nm) y en la fracción de molibdeno que está presente en esta forma (10 % de todo el molibdeno depositado). El aumento en la dispersión de especies oxidadas de molibdeno es mucho mayor sobre los soportes con ZrO_2 en tanto que no aparecen señales de fase cristalina de MoO_3 en los difractogramas de DRX de polvos (Fig. 6, c). Esto puede ser debido a una interacción más fuerte de las especies de Mo de carácter ácido con los soportes modificados con Ti^{4+} o Zr^{4+} que con el soporte de sílice pura debido a que la incorporación de estos heteroátomos, especialmente de zirconio, produce un

incremento en la basicidad de los materiales utilizados como soportes.

Para obtener información adicional sobre las especies de molibdeno presentes en los catalizadores en su estado oxidado y sobre los cambios en las características de estas especies inducidos por el injertado de titanio o zirconio, se realizó la caracterización de catalizadores de NiMo por TPR. En el termograma de reducción del catalizador soportado en SBA-15 de sílice pura (Fig. 7, a) se pueden observar dos picos principales de reducción (450 y 700 °C) los cuales pueden ser atribuidos a la primera y segunda etapa de reducción de especies de Mo^{6+} octaédricas poliméricas. Adicionalmente se observa un hombro en 600 °C que corresponde a la primera etapa de reducción de MoO_3 cristalino detectado por DRX de polvos. La incorporación de titanio o zirconio al soporte SBA-15 resulta en el corrimiento de la temperatura de reducción de especies de MoO_3 aglomeradas de 600 a 560 °C lo que concuerda con una mejor dispersión de estas especies en presencia de heteroátomos (Ti, Zr) en los soportes. Adicionalmente se puede observar (Fig. 7, b y c) que la proporción de especies de Mo octaédricas aglomeradas (temperatura de reducción 560 °C) es menor en el catalizador soportado en SBA-15-Zr que en el catalizador soportado sobre el material modificado con Ti. Finalmente los resultados de caracterización de catalizadores en su estado oxidado

mediante varias técnicas (DRX de polvos, TPR) indican que la mejor dispersión de especies de Mo oxidadas se tiene en el catalizador NiMo/SBA-15-Zr.

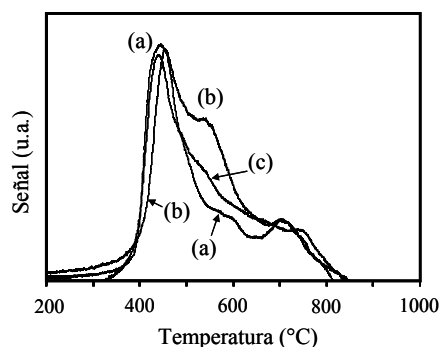


Fig. 7. Termogramas de TPR de catalizadores NiMo/SBA-15 (a), NiMo/SBA-15-Ti (b) y NiMo/SBA-15-Zr (c).

Los catalizadores sulfurados fueron caracterizados por HRTEM donde se pudo observar las partículas de la fase activa (MoS_2), su morfología y localización. Se observó que la morfología de las partículas de MoS_2 (la longitud de cristales y el número de capas que forman el cristal) cambia con la adición de titanio o zirconio al soporte (Tabla 4). La dispersión de las especies de Mo sulfuradas se mejoró al adicionar la titanio y aún más al incorporar la zirconio al soporte catalítico. Cabe mencionar, que aunque la morfología de las especies de molibdeno cambia durante el proceso de sulfuración del catalizador debido a transformación de especies oxidadas de Mo^{6+} a especies sulfuradas de Mo^{4+} , se observa una correlación entre la dispersión de las especies oxidadas y sulfuradas siendo ambas mejor dispersas en el soporte SBA-15-Zr.

Las pruebas catalíticas en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, mostraron claramente que la incorporación de TiO_2 o ZrO_2 en la superficie del SBA-15 incrementa significativamente la actividad del catalizador de NiMo. En la Fig. 8 se muestra la conversión alcanzada con los diferentes catalizadores con respecto al

tiempo de reacción. Un catalizador comercial de HDS, NiMo soportado en γ -alúmina, a las mismas condiciones mostró una conversión de 61 % al cabo de las ocho horas de reacción (Tabla 5). Por lo que los catalizadores basados en soportes tipo SBA-15-Ti o SBA-15-Zr demostraron ser alrededor de 50 % más activos que el catalizador comercial.

Tabla 4. Valores promedio de la longitud y el número de capas de cristales de MoS_2 soportados en diferentes materiales SBA-15 determinados por HRTEM.

Catalizador	Longitud promedio (nm)	Número de capas promedio
NiMo/SBA-15	4.5	3.5
NiMo/SBA-15-Ti	4.1	2.6
NiMo/SBA-15-Zr	3.1	2.9

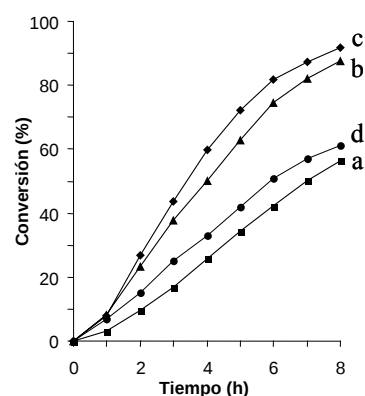


Fig. 8. Conversión de 4,6-DMDBT alcanzada con los catalizadores preparados: a) NiMo/SBA-15, b) NiMo/SBA-15-Ti, c) NiMo/SBA-15-Zr. También se muestra la conversión obtenida con el catalizador comercial NiMo/ γ - Al_2O_3 (d).

Es bien conocido que la reacción de HDS de 4,6-dimetildibenzotiofeno ocurre mediante dos rutas: i) la ruta de desulfuración directa (DSD) donde se obtiene el 3,3'-dimetildifenilo (DMDF) como el producto principal (Fig. 9); y ii) la ruta de hidrogenación (HID) donde la

Tabla 5. Conversión de 4,6-DMDBT y relación de rutas de HID y DSD.

Catalizador	Conversión de 4,6-DMDBT (%)				HID/DSD*
	2 h	4 h	6 h	8 h	
NiMo/SBA-15	14	30	43	56	7.3
NiMo/SBA-15-Ti	26	50	75	88	9.8
NiMo/SBA-15-Zr	29	60	82	92	10.0
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	15	33	51	61	11.4

*Relación de rutas HID/DSD fue determinada como relación de productos obtenidos por la ruta de HID (THDMDBT + MCHT + DMDCH) entre el producto obtenido por la ruta de DSD (DMDF), a 30 % de conversión total de 4,6-DMDBT.

desulfuración ocurre después de la hidrogenación previa de uno de los anillos aromáticos en la molécula de 4,6-dimetildibenzotiofeno. La ruta de HID lleva a la formación de tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT), metilciclohexiltolueno (MCHT) y dimetildiciclohexilo (DMDCH). La selectividad de los nuevos catalizadores desarrollados en el presente trabajo fue evaluada a 30 % de la conversión total de 4,6-DMDBT (Tabla 5), encontrándose que en todos los casos la ruta preferencial fue la HID y los catalizadores más activos (NiMo/SBA-15-Ti y NiMo/SBA-15-Zr) mostraron una mayor habilidad hidrogenante que el análogo soportado en SBA-15 de sílice pura.

con atractivas características texturales y notable estabilidad térmica.

La aplicación de materiales SBA-15 modificados con TiO₂ o ZrO₂ como soportes catalíticos, proporciona una buena dispersión a las especies depositadas de Ni y Mo en su estado oxidado y sulfurado, lo que resulta en catalizadores de HDS con alto desempeño para la remoción de azufre de compuestos dibenzotiofénicos refractarios (como el 4,6-DMDBT). Se demostró que el soporte SBA-15 modificado con ZrO₂ tiene una mayor capacidad para dispersar las especies de Mo que el soporte modificado con TiO₂. Esta mayor dispersión provoca que el catalizador NiMo/SBA-15-Zr presente la mejor actividad en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

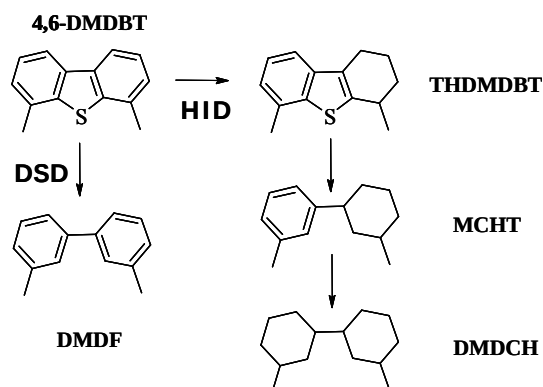


Fig. 9. Esquema de HDS del 4,6-DMDBT.

Conclusiones

La modificación de soportes SBA-15 con especies oxidadas de Ti o Zr mediante el injertado químico resulta en materiales

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Q.I. Maria Cecilia Salcedo Luna y al M. en C. Manuel Aguilar Franco por su colaboración en la realización de los análisis de DRX de polvos y ángulos bajos, y al I.Q. Iván Puente Lee por la caracterización de las muestras mediante SEM-EDX y HRTEM. Los autores también expresan su agradecimiento al proyecto CONACYT 46354-Y por el apoyo económico otorgado.

Referencias

Vradman, L., Landau, M., Herskowitz, M., Ezersky, V., Talianker, M., Nikitenko, S., Koltypin, Y. y Gedanken, A.

- (2003). High loading of short WS₂ slabs inside SBA-15: Promotion with nickel and performance in hydrodesulfurization and hydrogenation. *Journal of Catalysis* 213, 163-175.
- Yongzhong, Z., Jaenicke, S. y Chuah, G. (2003). Supported zirconium propoxide - A versatile heterogeneous catalyst for the Meerwein-Ponndorf-Verley reduction. *Journal of Catalysis* 218, 396-404.
- Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, F. y Stucky, G. (1998). Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society* 120, 6024-6036.