



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO DE CATALIZADORES NiMo MODIFICADOS CON FÓSFORO
SOPORTADOS SOBRE SILICATOS Y ALUMINOSILICATOS DEL TIPO
MMS ACTIVOS EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN
(Modalidad: Investigación)

PABLO RAMÓN RAMÍREZ NARVÁEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2009

ESTUDIO DE CATALIZADORES NiMo MODIFICADOS CON FÓSFORO
SOPORTADOS SOBRE SILICATOS Y ALUMINOSILICATOS DEL TIPO
MMS ACTIVOS EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN

APROBADO POR:

Dr. Ernesto Bastardo
Asesor

Dr. Félix Bravo
Jurado Principal

Dr. Oscar González
Jurado Principal

ÍNDICE

	Pág.
AGRADECIMIENTOS	iv
LISTA DE TABLAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS	x
RESUMEN.....	xi
INTRODUCCIÓN	1
METODOLOGÍA	20
SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS.....	20
Síntesis del material MMS puro de óxido de silicio	20
Síntesis del material AIMMS40	20
Síntesis de los catalizadores NiMoP soportados	21
CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS SÓLIDOS PREPARADOS	22
Difracción de rayos X	22
Medidas del área superficial por el método de Brunauer-Emmett-Teller	24
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	25
Microscopía electrónica de transmisión	25
MEDIDAS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	26
Pre-tratamiento de reducción-sulfuración	26
Reacción de hidrosulfuración de tiofeno	27
Tratamiento de datos	28
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	29
ÁREA SUPERFICIAL POR EL MÉTODO DE DE BRUNAUËR-EMMETT-TELLER (BET).....	32
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)	37

ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).....	40
MEDIDAS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	43
CONCLUSIONES	49
BIBLIOGRAFÍA	51
APÉNDICE	

DEDICATORIA

El haber llegado a este punto de mi vida me hace inmensamente feliz, pues veo materializado uno de mis sueños más anhelados y por el que tanto he luchado. Es por ello que quiero compartir esta felicidad dedicando este logro:

Al más grande y al que todo lo puede, a Dios Todopoderoso, y a la Virgen del Valle, quienes son mis guías espirituales y me acompañan en cada instante de mi vida, guían e iluminan mis pasos y me dan las fuerzas y sabiduría necesaria para enfrentar cada reto.

A mi madre, María Isabel de Ramírez, pilar fundamental de mi vida y a quien le debo todo lo que soy, por ser siempre para mí ejemplo de constancia, perseverancia, trabajo y dedicación. Este logro te lo debo en gran parte a ti, por eso es tuyo también. Gracias por todo tu esfuerzo para que nunca me haya faltado nada. Te amo mami.

A mi papá, Pablo Ramírez, por darme la vida y estar a mi lado en cada momento de ella brindándome su apoyo incondicional.

A mi abuela María Gómez, quien siempre me ha brindado su cariño desinteresado y a quien quiero con todo mi corazón. Pido a Dios que me permita tenerte a mi lado por mucho tiempo más.

Todos ustedes representan el timón del barco que conduce mi vida, este logro es por ustedes y para ustedes.

AGRADECIMIENTOS

Son varias las personas e instituciones que contribuyeron a este logro, por ello quiero agradecer:

Al Departamento de Química de la Universidad de Oriente, por permitir cursar mis estudios en sus instalaciones, así como a sus profesores que formaron parte de mi formación académica.

Al Dr. Ernesto Bastardo, por haberme recibido como tesista en su laboratorio, por sus valiosos consejos y orientaciones para la realización de este trabajo, por ser uno de los mejores profesores que tuve durante mi carrera, y, además, por brindarme su amistad y confianza.

Al Dr. Joaquín Brito del Lab. de Fisicoquímica de Superficies del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), por permitir realizar parte del desarrollo de este trabajo en dicho laboratorio. De igual forma, a la Ing. Yraida Díaz, por toda su ayuda, orientación y cariño durante mi paso por el IVIC para las pruebas de HDS, y al Lcdo. Alberto Albornoz por los análisis de XPS.

Al TSU José Luis Prin, del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA), por la ayuda brindada en los análisis de microscopía electrónica. También a los TSU Oscar Zorrilla y Pablo Quiroz del Lab. Geológico de la refinería El Chaure, por su colaboración en los análisis de difracción de rayos X. Al Dr. Simón Yúnes de INTEVEP, por colaborar en los análisis de área superficial.

A mi hermana Nancy Ramírez, por su cariño, confianza y por haber guiado los primeros pasos de mi vida universitaria.

A dos personas quienes más que mis amigas, han sido mis hermanas durante estos años de estudio: Rossismar Morey y Celiana Turbay. Gracias por todo su apoyo y por compartir a mi lado los buenos y malos momentos, largas noches de estudio, y por su valiosísima amistad. Las quiero un montón y les guardo mucha admiración y aprecio.

A mis compañeras de laboratorio Zenaida Barroyeta y Felitza Guerra, gracias por su amistad y colaboración en muchos momentos. Las aprecio mucho.

A mis amigos y compañeros de vida universitaria: Yessica Natera, David Márquez, Octavio Sanguinetti, Surima Dakdouk, Larenys Romero, Haidetty Villarroel, Frederys Hernández, Luis Malavé, Pablo Guzmán, José Gregorio Brito, Melitza Bejarano, Alfredo Díaz y, de manera muy especial, a Ana Melissa Escalona y

Andrileydis Ortíz, quienes son seres únicos para mí. Para ustedes muchachos, mil gracias por compartir juntos tantas vivencias durante este tiempo. A todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron al logro de esta meta, infinitas gracias.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Catalizadores sólidos.....	3
Tabla 2. Soportes de uso más frecuentes y superficies específicas respectivas.....	5
$n\lambda = 2d\sin\theta$,	23
Tabla 3. Valores de área superficial (A.S), diámetro de poro (Dp) y volumen de poro (Vp) de los diferentes sólidos preparados.....	36
Tabla 4. Energías de enlace (eV) determinadas por XPS de los metales Ni y Mo de los catalizadores soportados.....	41
Tabla 5. Porcentaje de conversión en HDS de tiofeno de los catalizadores preparados y del catalizador comercial AERO3A [®]	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Perfil energético en una reacción catalizada y no catalizada.....	2
Figura 2. Tipos de isothermas de adsorción.....	9
Figura 3. Mecanismos de reacción propuestos para la HDS de tiofeno.....	11
Figura 4. Sitios activos presentes en la superficie de un catalizador de HDS.	13
Figura 5. Mecanismo de formación propuesto para los materiales mesoporosos del tipo MMS.....	16
Figura 6. Tetraedro elemental de $(\text{SiO}_4)^{4-}$	16
Figura 7. Sitios ácidos de Brönsted y Lewis en la matriz de un aluminosilicato.....	17
Figura 8. Condición de difracción de Bragg.....	23
Figura 9. Sistema empleado para el pretratamiento de sulfuración y la reacción de HDS de tiofeno.....	27
Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de los soportes (a) MMS y (b) AlMMS40.	29
Figura 11. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores NiMoP/MMS conteniendo (a) 0% P, (b) 1% P y (c) 2% P.....	31
Figura 12. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores NiMoP/AlMMS40 conteniendo (a) 0% P, (b) 1% P y (c) 2% P.....	33
Figura 13. Isothermas de adsorción de los soportes (a) MMS y (b) AlMMS40.....	34
Figura 14. Isothermas de adsorción de los catalizadores NiMoP/MMS conteniendo (a) 0% P, (b) 1% P y (c) 2% P.....	34
Figura 15. Isothermas de adsorción de los catalizadores NiMoP/AlMMS40 conteniendo (a) 0% P, (b) 1% P y (c) 2% P.....	35
Figura 16. Micrografías de los soportes MMS (izquierda) y AlMMS40 (derecha)....	38
Figura 17. Micrografías de los catalizadores NiMoP/AlMMS40(1) (izquierda) y NiMoP/AlMMS40(2) (derecha).....	39

Figura 18. Micrografía del catalizador NiMoP/MMS(2).....	39
Figura 19. Micrografías de los catalizadores NiMoP/MMS(0) (izquierda) y NiMoP/MMS(1) (derecha).....	40
Figura 20. Espectros XPS en la región del Mo 3d (izquierda) y del Ni 2p (derecha) los catalizadores NiMoP/MMS conteniendo (a) 0% P, (b) 1% P y (c) 2% P.	42
Figura 21. Espectros XPS en la región del Mo 3d (izquierda) y del Ni 2p (derecha) los catalizadores NiMoP/AlMMS40 conteniendo (a) 0% P, (b) 1% P y (c) 2% P.	42
Figura 22. Actividad catalítica en HDS de tiofeno de los catalizadores soportados sobre el material MMS puro de óxido de silicio.	44
Figura 23. Actividad catalítica en HDS de tiofeno de los catalizadores soportados sobre el material AlMMS40.....	45
Figura 24. Comparación de la actividad de los catalizadores preparados con respecto al soporte.	48

LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
DDS	Desulfuración directa
DRX	Difracción de Rayos X
HDS	Hidrodesulfuración
HYD	Hidrogenación
MET	Microscopia Electrónica de Transmisión
TEOS	Tetraetilortosilicato
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

RESUMEN

Se prepararon silicatos y aluminosilicatos (relación Si/Al = 40) del tipo MMS, y fueron empleados como soporte en la síntesis de catalizadores con molibdeno (12% m/m) como fase activa, promovidos con níquel (3% m/m) y modificados con distintas proporciones de fósforo (0, 1 y 2% m/m). La difracción de rayos X mostró patrones característicos de los soportes de una sola reflexión, mostrando un colapso parcial de la estructura por la incorporación de aluminio. También, revelaron las señales de trióxido de molibdeno, óxido de níquel y pentóxido de fósforo, respectivamente en los diferentes catalizadores soportados. El análisis por MET mostró la estructura porosa de los soportes, y de manera no muy clara la presencia de las fases metálicas, mientras que en el análisis de área superficial por el método de BET se pudo observar altas áreas superficiales para los soportes, con una disminución en éstas una vez impregnadas las distintas fases sobre los soportes. Las isothermas de los materiales soportados sobre MMS fueron características del Tipo IV, mientras que los soportados sobre el aluminosilicato fueron del Tipo II, producto del colapso de la estructura porosa. Por medio de los espectros de energía fotoelectrónica de rayos X, se encontró que el promotor y la fase activa se encontraban en sus estados de oxidación más estables, pero se notó la ausencia del fósforo, lo que sugiere su migración hacia la matriz del poro. En general, todos los catalizadores fueron activos en la reacción de HDS de tiofeno, observándose claramente el efecto inhibitor del fósforo y la influencia del soporte utilizado.

INTRODUCCIÓN

1.1. ASPECTOS GENERALES SOBRE LA CATÁLISIS Y LOS CATALIZADORES

La catálisis es una rama de la química que estudia los fenómenos que están relacionados con las reacciones químicas donde interviene un catalizador (1). La palabra catálisis fue usada por primera vez en el año 1835 por J. J. Berzelius, quien escribió: “los catalizadores son sustancias que con su sola presencia desencadenan reacciones químicas que de otra manera no se llevarían a cabo” (2). En la actualidad, se sabe que la rapidez de muchas reacciones cambia al introducir ciertas sustancias, diferentes de los reactivos necesarios para la formación de un producto en determinado proceso (3).

Desde sus comienzos, la catálisis ha estado vinculada estrechamente con el desarrollo industrial, orientada a resolver problemas específicos. Se puede decir que la catálisis en gran escala comenzó en 1904, cuando Haber utilizó catalizadores para la síntesis de amoníaco. Posteriormente, se orientó hacia el craqueo catalítico a comienzos de la segunda guerra mundial, con el objetivo de lograr combustibles para movilizar mayor cantidad de automóviles. La relación entre la industria y la catálisis ha promovido diversos avances en distintas tecnologías, posiblemente donde lo más conocido esté vinculado a la producción de combustibles y otros derivados del petróleo (1,4).

Una determinada reacción química puede llevarse a cabo en una, dos, tres o más etapas elementales, durante las cuales participan las moléculas de los reactivos. En general, existirá una etapa más lenta que la otra, y ésta será la que determine la rapidez global de la transformación. Por lo tanto, catalizar una reacción implica

reemplazar este paso por varias etapas más rápidas, que se llevan a cabo sólo en presencia de un catalizador. Esto significa que la intervención de éste abre un camino nuevo a la reacción, compuestas de reacciones elementales con menor energía de activación (Figura 1) (3,5).

Existen dos rutas para abordar el proceso catalítico: la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea. En la primera, el catalizador y los reactantes están en una misma fase, es decir, se trata de sustancias solubles entre sí, casi siempre es una fase líquida. Éstos operan en condiciones moderadas de temperatura y presión. En este caso, se logra obtener buenos resultados, tanto en el rendimiento de la reacción, como en su selectividad a un producto único (4). Con este tipo de catálisis se obtienen productos farmacéuticos, cosméticos y químicos y, por lo tanto, los catalizadores son muy costosos y su implementación en la industria es menos accesible (6). Cuando se habla de catálisis heterogénea se refiere a la que ocurre en dos fases, comúnmente con el catalizador en fase sólida y los reactantes en fase gaseosa o líquida (4). Ésta es la más ampliamente utilizada en los procesos industriales. Tiene la ventaja que es muy fácil separar el catalizador de los productos, además de ser más económica en cuanto a fabricación del catalizador y el proceso. Sin embargo, se necesitan mayores temperaturas y presiones, al mismo tiempo que, no siempre es tan selectiva, ya que también se producen productos secundarios no deseables en una misma reacción (7,8).

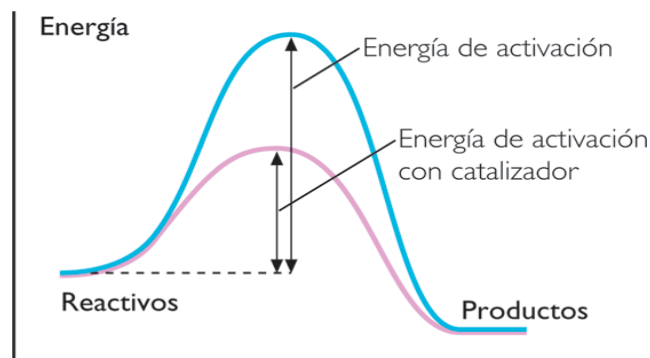


Figura 1. Perfil energético en una reacción catalizada y no catalizada.

En los procesos catalíticos heterogéneos el catalizador es el corazón del sistema reaccionante (9). Se define como una sustancia que permite aumentar la velocidad de una reacción y cuyas propiedades permiten recuperarlo al final del proceso sin sufrir modificación alguna (10).

Originalmente, se pensaba que el catalizador no intervenía en la reacción. Pero en realidad se ha comprobado que participa activamente en la transformación química e incluso en algunas oxidaciones desempeña una acción de intermediario entre reactivos y productos.

En el campo industrial los sólidos de interés catalítico son metales (Pt, Ni, Ag, entre otros), óxidos (V_2O_5 , NiO, Al_2O_3) y ácidos (H_3PO_4 , entre otros), ya sea en forma pura, mezclados o soportados. Hay varias maneras de ordenar o clasificar las sustancias catalíticas sólidas, pero ninguna es totalmente satisfactoria. Una de las más conocidas, basada en la conductividad eléctrica, se presenta en la Tabla 1 (9).

Tabla 1. Catalizadores sólidos.

Tipo	Conductividad	Ejemplos	Función principal
Metales	Conductores	Pt, Ni, Fe, Cu, Ag	Hidrogenaciones Deshidrogenaciones
Óxido y sulfuros metálicos	Semiconductores	NiO, ZnO, V_2O_5 , CuO, Cr_2O_3	Oxidaciones Reducciones Desulfuraciones
Óxidos metálicos	No conductores	Al_2O_3 , SiO_3	Deshidratación Isomerización
Ácidos	No conductores	$SiO_2 - Al_2O_3$ H_3PO_4	Craqueo Isomerización Alquilación Polimerización

Los catalizadores heterogéneos del tipo metal/soporte se caracterizan por tener un área superficial mucho mayor que los catalizadores metálicos no soportados

(másicos). Aunque algunos de ellos son utilizados en estado puro, la gran mayoría están formados por varios componentes, destacándose: la fase activa o precursor, que es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química. La fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, entre otros) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno, níquel y cobalto), por lo que requiere, en algunos casos, de otros componentes para dispararla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas (5,9).

Los promotores, que son sustancias químicas que se agregan en pocas cantidades al catalizador con el objetivo de mejorar sus propiedades químicas (actividad, selectividad y estabilidad). Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. No siempre es posible explicar exactamente la acción que éste ejerce, si bien en algunos casos se ha observado intervención del tipo físico, la cual consiste en estabilizar las características estructurales del sólido, en otros casos han sido del tipo químico o electrónicos, que favorece la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador (9).

El soporte, que es una sustancia, generalmente, muy poco activa en la reacción, de gran área superficial específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo. Aunque la mayoría de los soportes son inactivos, algunos como la γ -alúmina, en catalizadores de reformado de petróleo desarrollan una acción importante. Éstos manifiestan propiedades catalíticas ácidas, que se suman a la acción del metal y dan lugar a un catalizador bifuncional. Además de estas propiedades, el soporte puede tener otras virtudes valiosas, entre las que destacan: mejorar la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los gránulos activos por efecto de la alta temperatura; facilitar la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y

elevación de temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador; mejorar las características mecánicas evitando la disgregación de las partículas, asegurando así una mayor vida útil. Esto es debido a que los lechos catalíticos industriales suelen ser de gran tamaño y las pastillas deben soportar gran peso y roce entre ellas (9,11).

Como se mencionó, los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos son los que poseen una elevada porosidad y, por tanto, alta área superficial, para que la relación de área activa por unidad de volumen sea alta y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos (12).

Muchas sustancias se utilizan como soporte. En la Tabla 2 se indican algunas de las más usadas, junto con el rango aproximado de su superficie específica (9).

Tabla 2. Soportes de uso más frecuentes y superficies específicas respectivas.

Sustancia soporte	Superficie específica (m²/g)
Carbón activado	500 – 1500
Gel de sílice	200 – 800
Alúminas activadas (γ y η - Al ₂ O ₃)	100 – 500
Sílico – alúminas (SiO ₂ - Al ₂ O ₃)	200 – 500
Arcillas naturales	100 – 200
Kieselguhr	~ 1
Alúminas	< 1

El diseño y la caracterización de catalizadores es en la actualidad un área de gran interés, puesto que entre el 80-90% de los procesos que se llevan a cabo en la industria química utilizan catalizadores. De hecho, en los países industrializados el uso de catalizadores está implicado en la generación de aproximadamente el 20% del Producto Interno Bruto (PIB) (12). También, está relacionada con el uso de catalizadores, la implantación de nuevas tecnologías para la conversión de la energía

o para la protección del medio ambiente (13).

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad. La actividad puede definirse como la propiedad de aumentar la rapidez de la reacción, con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. La selectividad es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie, entre un conjunto de productos de la reacción. Algunos reactivos, especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas, que permiten obtener una mezcla de productos cuya separación no siempre es fácil o económica. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias. Por último, la estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad, durante un tiempo de uso suficiente para ser aplicado industrialmente. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento; meses o años, según el tipo de reacción.

En términos más específicos, la pérdida de estabilidad se atribuye a las siguientes causas:

a) Envejecimiento. Es originado por la disminución de la porosidad y superficie específica, a causa de la recristalización o fusión mutua (sinterizado). Esto ocurre principalmente por las altas temperaturas de funcionamiento.

b) Contaminación de la superficie. Se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los centros activos. El caso más frecuente y conocido es la

contaminación por depósitos carbonosos en las reacciones de craqueo y pirólisis. El catalizador puede recuperarse mediante una limpieza, como sería una oxidación en el caso del carbón.

c) Envenenamiento. Consiste en la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos, y que bloquean los sitios activos del sólido. Casos típicos de envenenamiento son la adsorción de compuestos de azufre (H_2S), de nitrógeno (aminas) y otros, como monóxido de carbono, agua, etc. Generalmente el envenenamiento anula el catalizador y debe renovarse (9).

1.2. ADSORCIÓN DE GASES EN SÓLIDOS

Cuando una partícula gaseosa choca contra una superficie sólida, como la pared del depósito en que se encuentra, puede ocurrir que simplemente rebote en la misma forma que una bola de billar rebota en los bordes de la mesa, manteniendo el ángulo de incidencia igual al de reflexión, o que quede retenida temporalmente en la superficie, y se desprenda después de un tiempo en una dirección distinta o independiente de la incidente. La observación experimental demuestra que generalmente ocurre esta última situación; las partículas gaseosas quedan un tiempo adheridas al sólido y, posteriormente, se desprenden, volviendo a la fase gaseosa. En consecuencia, existe una mayor concentración de partículas gaseosas en la superficie del sólido que en el centro del volumen gaseoso. Este fenómeno recibe el nombre de adsorción. Si la partícula retenida ingresa al volumen de sólido el fenómeno se llama absorción (9).

La adsorción ocurre cuando una superficie sólida se expone a un gas o un líquido: se define como el enriquecimiento del material o el aumento de la densidad del fluido en las proximidades de una interfaz. Bajo ciertas condiciones, hay una

mejora apreciable en la concentración de un determinado componente y el efecto general es entonces dependiente de la extensión de la zona de la interfaz (14).

Aunque es posible que todos los sólidos adsorban gases en algún grado, la adsorción por regla general no es muy pronunciada, a menos que el adsorbente posea una superficie considerable por unidad de masa. El estudio de varios gases en las superficies de estos sólidos revela que las fuerzas operativas no son siempre iguales. Generalmente, se conocen dos tipos de adsorción: la física (o fisisorción), que corresponde a una interacción de naturaleza puramente electrostática entre la partícula gaseosa y los átomos superficiales del sólido. Se origina por la atracción entre dipolos permanentes o inducidos, sin alteración de los orbitales atómicos o moleculares de las especies comprometidas. Recibe también el nombre de adsorción de van der Waals, y puede considerarse como la condensación del gas en la superficie del sólido, semejante a la condensación de un vapor. La adsorción química (o quimisorción), en cambio, corresponde a una interacción de tipo químico, en la que los electrones de enlace entre el gas y el sólido experimentan un reordenamiento y los orbitales respectivos cambian de forma o grado de ocupación, de modo semejante a una reacción química. La intensidad del enlace en la quimisorción puede alcanzar distintos niveles según sea el grado de intercambio electrónico entre el adsorbato (sustancia que se adsorbe) y el adsorbente (sólido sobre el cual ocurre la adsorción) (10,15).

La relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente, la presión y concentración de equilibrio a una temperatura constante, se denomina isoterma de adsorción. Existen cinco tipos de isotermas de adsorción de gases en sólidos que se muestran en la Figura 2 (15).

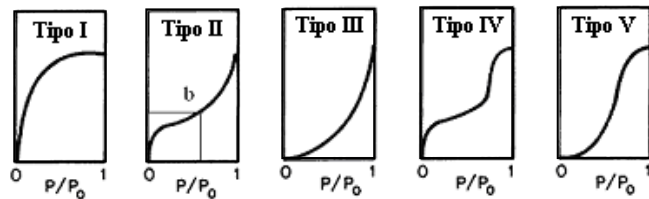


Figura 2. Tipos de isothermas de adsorción.

En los casos de quimisorción, sólo se presentan isothermas del tipo I, mientras que en la fisisorción tienen lugar los cinco casos. En las isothermas del tipo I, la cantidad de gas adsorbido por una cantidad dada de adsorbente se incrementa con relativa rapidez con la presión, y después más lentamente, conforme la superficie comienza a cubrirse con moléculas de gas. Para las isothermas de los tipos II y III, se propone que la adsorción es en capas multimoleculares, es decir, lleva apareada la formación de muchas capas moleculares sobre la superficie en lugar de ser una sola. Para explicar los tipos de isoterma IV y V, se ha sugerido que las sustancias que presentan esta conducta llevan a cabo no sólo una adsorción de muchas capas moleculares, sino, también, la condensación del gas en los poros y capilares del adsorbente (15-18).

1.3. PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO

La refinación de petróleo como industria desarrollada en el siglo XX se ha convertido en una parte importante de la vida moderna. Hoy en día, existe una gran cantidad de campos petroleros en el mundo, y cada uno de ellos produce crudos de distinta calidad, basado en la diferencia de sus características y la presencia de impurezas. Estos crudos provenientes de diferentes campos, son, a menudo, mezclados durante su procesamiento para obtener el producto final con la calidad deseada.

No todos los compuestos contenidos en el petróleo son hidrocarburos puros. El

petróleo también contiene ciertas impurezas inorgánicas, tales como azufre, nitrógeno, oxígeno, y metales. Dentro de las impurezas orgánicas, las más comunes son los compuestos orgánicos de azufre llamados mercaptanos. Los compuestos de azufre con estructuras más complejas también existen, como disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, y sus análogos sustituidos. Los compuestos de azufre son muy similares en sus características (por ejemplo, las presiones de vapor) a los hidrocarburos, y es por eso que no pueden ser aislados por el proceso de destilación a escala comercial. Los metales contenidos en el petróleo crudo son principalmente el níquel, plomo, hierro y vanadio. Debido a su baja volatilidad se encuentran en los productos más pesados del petróleo crudo (19).

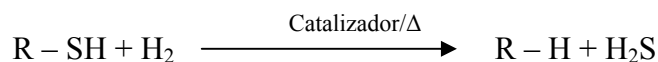
La remoción del azufre, nitrógeno, entre otros elementos que contiene el petróleo, permite evitar la contaminación de la atmósfera por las emisiones de gases como SO_x , NO_x , CO_x , los cuales contribuyen a la formación de las lluvias ácidas, al efecto invernadero y al smog (12). Con la finalidad de minimizar estos agentes contaminantes, durante años, se han llevado a cabo procesos de hidrotreatmento, los cuales engloban un amplio grupo de procesos en los que se propicia el contacto de una carga de hidrocarburo con hidrógeno, para eliminar los grupos que contienen heteroátomos o producir algunas modificaciones de los hidrocarburos (20-22).

El hidrotreatmento involucra dos grandes grupos, el primero de ellos corresponde a la purificación, y comprende fundamentalmente a la hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos, como por ejemplo, hidrodeshidrosulfuración (HDS), si el enlace a romper es C-S; hidrodeshidrogenación (HDN), si está involucrado el enlace C-N; hidrodeshidroxigenación (HDO), para el enlace C-O e hidrodeshidrometalización (HDM), si es C-M (M = plomo, vanadio y níquel). El segundo grupo involucra la hidrogenación, la cual se define como la capacidad de transformar la estructura de las moléculas orgánicas, como por ejemplo, el proceso de hidrogenación de los compuestos olefínicos (HID), hidrodeshidraromatización (HDA) e hidrocraqueo (HCK)

que convierten los crudos pesados en productos livianos (23).

1.3.1. Hidrodesulfuración

En la refinería, el azufre en forma de compuestos orgánicos es removido de los flujos de destilado por un proceso llamado hidrodesulfuración (HDS), donde los compuestos azufrados reaccionan con hidrógeno, en presencia de un catalizador, para formar el hidrocarburo correspondiente y H_2S , el cual es retirado como un gas. La reacción de compuestos alifáticos sulfurados se muestra esquemáticamente en la ecuación siguiente, donde R representa un grupo alquilo.



Una reacción similar es aplicada a compuestos sulfurados aromáticos y aromáticos policíclicos, donde un hidrocarburo desulfurado y H_2S son nuevamente los productos finales de reacción. Sin embargo, el mecanismo de la reacción de los compuestos azufrados que contienen anillo(s) aromático(s) no es tan simple como el que se presenta en la ecuación anterior, pero puede proceder a través de varios caminos de reacción, como el mostrado esquemáticamente para el tiofeno en la Figura 3.

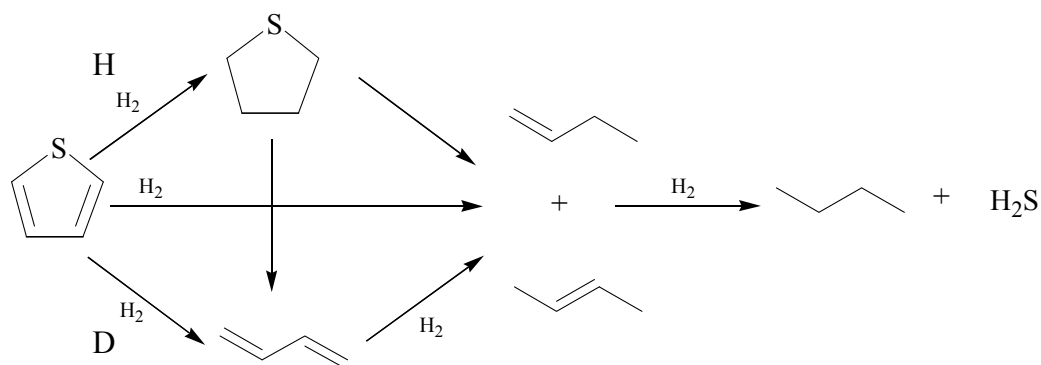


Figura 3. Mecanismos de reacción propuestos para la HDS de tiofeno.

En general, se han propuesto diversos criterios para explicar los productos obtenidos durante la reacción. Una de ellas propone que la hidrogenólisis del enlace C-S (para dar lugar al 1,3 butadieno) es un paso previo de la hidrogenación para la formación de butano y la eliminación de H₂S. Alternativamente, se propone un rearrreglo interno, de tal manera que el hidrógeno que se elimina proviene de la posición β al átomo de azufre del anillo, mediante una hidrodesulfuración intramolecular. Esta última teoría está soportada por la distribución de productos provenientes del tiofeno deuterado. Otras investigaciones, basadas en la ausencia de tetrahidrotiofeno en la fase gaseosa, han propuesto un mecanismo directo para la reacción de HDS hacia butano. Estos autores proponen un mecanismo concertado, donde los intermediarios de la reacción quedan retenidos en los sitios superficiales mientras eso ocurre.

La hidrodesulfuración es una reacción catalizada heterogéneamente. Se ha encontrado que los sulfuros metálicos soportados son los mejores catalizadores para la reacción de HDS. Tanto los sulfuros de molibdeno y tungsteno son catalizadores que muestran una gran actividad en este tipo de reacciones. Hoy en día, los catalizadores basados en molibdeno se utilizan alrededor del mundo en los procesos relacionados con la eliminación de azufre (19).

Para este tipo de catalizadores se ha propuesto la existencia de sitios catalíticos diferentes. Estos sitios pueden ser representados como un equilibrio entre ácidos de Lewis (L) y de Brönsted (B) (Figura 4).

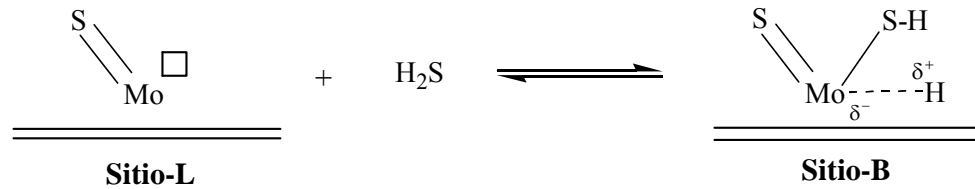
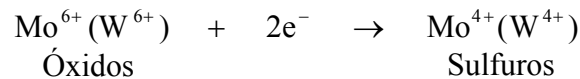


Figura 4. Sitios activos presentes en la superficie de un catalizador de HDS.

Los sitios-L consisten de vacancia aniónica asociada con los átomos de Mo (o W) situados en las aristas y/o bordes de la estructura de MoS₂ (o WS₂), siendo éstos responsables de la hidrogenación, y los sitios-B, situados en las esquinas, son responsables de la hidrogenólisis y, por lo tanto, más propensos a resistir envenenamiento. Esto, también, puede ser explicado mediante la postulación de especies iónicas con diferentes estados de oxidación y coordinación.



donde las especies menos reducidas (Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ o W⁶⁺, W⁵⁺) serían las responsables de la actividad hidrogenante, y los más reducidos (Mo⁴⁺ o W⁴⁺), las responsables de la hidrogenólisis (24).

La actividad en HDS depende del grado de sulfuración del catalizador y de las condiciones que se generan *in situ* durante el proceso. Por lo tanto, muchos de estos catalizadores, antes de ser utilizados, son sometidos a un pretratamiento fisicoquímico, que da origen a algunos cambios en los catalizadores, y que, normalmente, son significativos. La activación es una de las etapas más importantes en la preparación de un buen catalizador para hidrodesulfuración, ésta puede obtenerse mediante diferentes vías, tales como: reducción con hidrógeno, en donde la fase activa precursora de los catalizadores es activada antes de la reacción, por medio

de un tratamiento reductivo que genera sitios activos por pérdida de oxígeno, y sulfuración o sulfuración-reducción, en donde la fase precursora es transformada en la fase sulfurada activada, siendo posible sulfurar con la carga que ha de ser convertida (mezcla de H_2 e hidrocarburos sulfurados) o con compuestos sulfurados, como CS_2 o H_2S en presencia o no de hidrógeno (25,26).

1.4. MATERIALES MESOPOROSOS DEL TIPO MMS

La síntesis de materiales mesoporosos surge de la necesidad de desarrollar materiales que pudieran superar las limitaciones de los sólidos microporosos, ocasionadas al tamaño de sus poros, los cuales tienen diámetros inferiores a los 2 nm (27). Los materiales mesoporosos han sido extensamente estudiados, por lo cual han recibido especial atención por su aplicación catalítica en una gran variedad de procesos industriales. Esto se debe a que su estructura porosa es de tamaño uniforme y más grande que los microporosos, permitiendo la rápida difusión de los reactivos hacia los sitios activos (28).

En 1995, apareció un reporte sobre la síntesis de materiales mesoporosos, usando una nueva vía de síntesis, la cual consistía en un auto-montaje neutro entre un amina primaria (dodecilamina), que actuaba como surfactante, y una fuente inorgánica neutra (tetraetilortosilicato). Este auto-montaje se representa como (S^0I^0), y está basado en interacciones puente de hidrógeno. Estos materiales se conocen como HMS o MMS. Esta ruta produce materiales de alto desorden estructural, con patrones de difracción de una sola reflexión, la cual fue atribuida inicialmente a una estructura hexagonal de poca simetría. Actualmente, la estructura de estos materiales se conoce como “estructura de orificio de gusanos”, puesto que no hay una simetría en la distribución de los poros. A diferencia del material MCM-41, que posee un arreglo de simetría hexagonal de poros bien definida, en el MMS no existe simetría alguna. En estos materiales, existen espacios vacíos entre agregados de partículas, los

cuales no se observan en los materiales MCM-41, conocidos como mesoporosidad extra-estructural. Estos espacios formados entre agregados son aproximadamente, en tamaño, el doble del diámetro de los poros estructurales. Esta mesoporosidad extra-estructural representa una ventaja para estos materiales. Se ha propuesto que estos espacios permiten la mejor difusión de los sustratos hacia los sitios activos, con iones metálicos en sus estructuras (29-32). Estos materiales han sido considerados buenos candidatos para soportes, puesto que tienen áreas superficiales aproximadas a 1000 m²/g, mucho mayor que la de la alúmina (208 m²/g), que es el soporte que normalmente se utiliza en la preparación de catalizadores comerciales. Además, poseen canales de poros bien definidos (33).

1.4.1. Mecanismo de formación propuesto para estos materiales

En la formación de los materiales del tipo MMS, se emplea como surfactante aminas primarias, que son moléculas anfifílicas que contienen dos grupos funcionales distintos, uno polar denominado grupo cabeza, y que es soluble en agua, y una cadena no polar llamada cola, soluble en disolventes apolares, pero sólo parcialmente soluble en agua. Atendiendo a este principio, las moléculas del surfactante, al ser disueltas en un solvente polar como el agua, dan lugar a la formación de micelas, debido a que las partes hidrofóbicas tienden a juntarse entre sí, quedando en contacto con el solvente la parte hidrofílica. Posteriormente, la fuente inorgánica neutra se hidroliza y polimeriza alrededor de las micelas mediante interacciones débiles de puente de hidrógeno. Finalmente, las micelas tienden a juntarse entre sí, a fin de disminuir la energía del medio, y la posterior condensación y compactación de las distintas especies da lugar a la mesofase final del material. Las aminas que se usan en la síntesis de estos materiales son insolubles en agua, por lo que se usa etanol como co-solvente (29,34). Una ilustración de este proceso se muestra en la Figura 5.

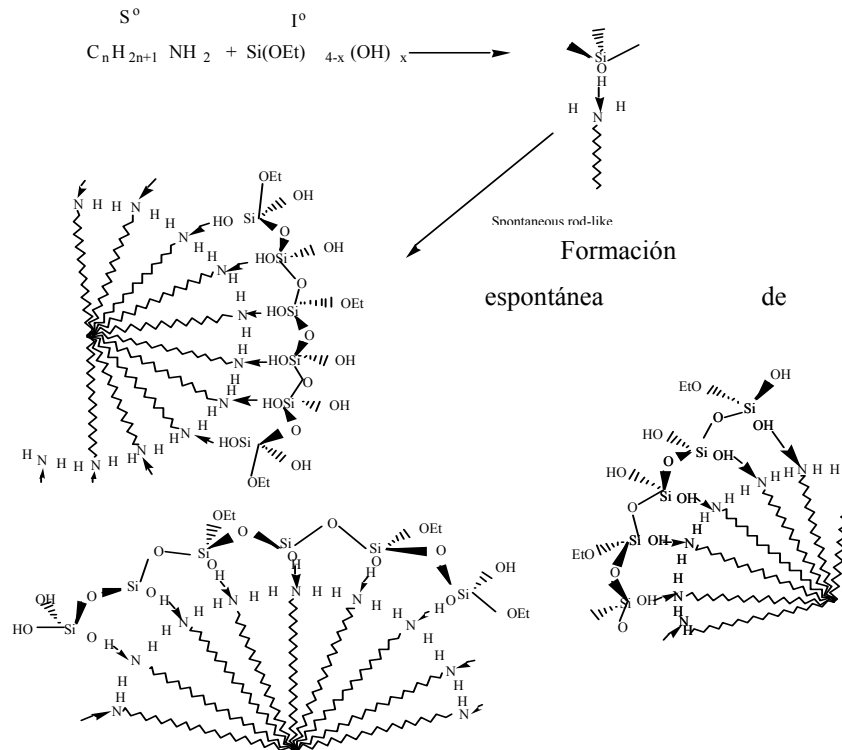


Figura 5. Mecanismo de formación propuesto para los materiales mesoporosos del tipo MMS.

1.4.2. Creación de sitios activos mediante la incorporación de iones metálicos

Los silicatos presentan una estructura cristalina de fórmula $(SiO_4)^{4-}$, cuya unidad básica es un tetraedro formado por un átomo central de silicio y cuatro átomos de oxígeno dispuestos cada uno en los vértices del mismo como se observa en la Figura 6 (35).

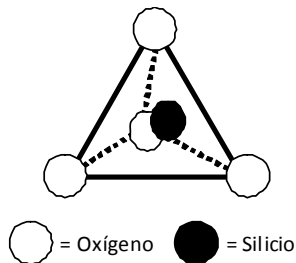


Figura 6. Tetraedro elemental de $(SiO_4)^{4-}$.

Los materiales mesoporosos puros de óxido de silicio atienden a esa estructura, originando paredes de poros eléctricamente neutras y, por consiguiente, para que estos materiales sean útiles para las aplicaciones catalíticas es necesario crear sitios activos dentro de su estructura (ejm. ácidos), formados por la incorporación de iones metálicos en la matriz. Estos sitios pueden ser producidos por la incorporación o sustitución isomórfica de silicio por otro metal trivalente (M^{3+}), como por ejemplo Al^{3+} . Esta presencia metálica produce, por lo tanto, sitios activos ácidos, los cuales pueden ser de Brønsted (donación de protones) y/o de Lewis (aceptación de electrones). Se ha planteado que existe un equilibrio de estos sitios ácidos, el cual es afectado por el grado de hidratación del sólido (Figura 7) (36).

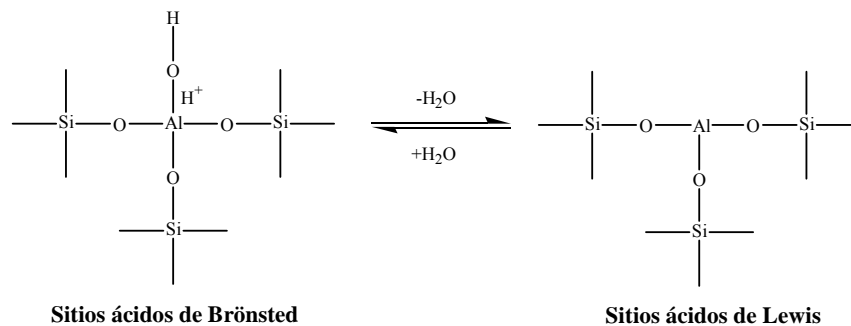


Figura 7. Sitios ácidos de Brønsted y Lewis en la matriz de un aluminosilicato.

1.5. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

Se han reportado una gran cantidad de trabajos que comprenden el estudio de catalizadores heterogéneos. Durante los últimos tiempos, muchas investigaciones se han centrado en la adición y/o modificación de los componentes elementales de dichos catalizadores con la finalidad de estudiar su influencia en la actividad de los mismos.

En una investigación realizada recientemente, se estudió el efecto del contenido de Al y Ti en materiales del tipo MMS sobre la actividad de catalizadores NiMo y CoMo en la HDS de dibenzotiofeno (DBT). Entre las conclusiones de este trabajo se

destacó el hecho de que las fases de NiMo y CoMo soportadas sobre Al-MMS y Ti-MMS exhibieron una mayor actividad que los catalizadores soportados sobre el material libre de Al y Ti. Además, concluyeron que la presencia de los iones Al^{3+} y Ti^{4+} tuvo un gran efecto en la formación de partículas irregulares de molibdeno con enlaces terminales ($\text{Mo} = \text{O}$), donde los átomos de molibdeno están eléctricamente menos saturados. Probablemente, la adsorción de las moléculas reaccionantes fue más fácil en sitios de este tipo. En general, los iones Al^{3+} y Ti^{4+} en materiales MMS dieron lugar a múltiples efectos sobre la estructura, composición química y propiedades electrónicas específicas de las especies activas que afectan al rendimiento del catalizador (37).

Un estudio similar reportó la síntesis de una serie de catalizadores de Mo y NiMo, empleando como soporte aluminosilicatos del tipo MCM-41 a distintas relaciones de Si/Al. Los resultados mostraron que la incorporación de aluminio dentro de la matriz del material de partida causó un deterioro de las características texturales, así como también alguna pérdida en la periodicidad de la estructura porosa del MCM-41. Las interacciones de Ni y Mo con el soporte se hacían más fuerte a medida que el contenido de Al se incrementaba, y, en consecuencia, la dispersión de las especies oxídicas de Ni y Mo también aumentaba. Además, se encontró que la relación molar Si/Al = 30 en el soporte fue la más óptima para la reacción de HDS de dibenzotiofeno. También, se concluyó que los catalizadores fueron menos hidrogenantes cuando la carga de Al en el soporte se incrementaba, probablemente, debido a los cambios en la morfología de la fase activa de MoS_2 , inducida por las fuertes interacciones de la fase oxídica del promotor con los átomos de Al presentes en el soporte, llevando a un cambio en la proporción de los sitios activos responsables de la HDS y la hidrogenación (38).

Otro trabajo de interés comprendió la síntesis de soportes del tipo MCM-41 modificados con distintos porcentajes de fósforo (de 0 a 5% m/m), y sus catalizadores

respectivos de NiMo, los cuales fueron evaluados en la HDS de DBT y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Se encontró que la modificación del soporte con fósforo originó un alto rendimiento de los catalizadores de NiMo, especialmente en la HDS del sustrato más complejo (4,6-DMDBT). Todos los catalizadores preparados mostraron una actividad catalítica mayor que el catalizador de referencia de NiMo/Al₂O₃. También se observó que a menores proporciones de fósforo (1 y 2%) se obtuvieron mayores porcentajes de conversión en comparación con los catalizadores que poseían mayores cantidades de fósforo (3 y 5%). Este hecho fue atribuido a que a mayores cantidades de fósforo se formaban cristales más grandes de MoS₂, lo cual originó la obstrucción de los poros del catalizador. El análisis de los productos de reacción también reveló que la adición de fósforo promovía la vía de hidrogenación en la HDS (39).

Con base en lo anteriormente expuesto, en este trabajo, se prepararon nuevos catalizadores para procesos de HDS con molibdeno como fase activa, promovidos con níquel, y, además, se estudió el efecto en la actividad de los mismos mediante la incorporación de fósforo, utilizando como soportes silicatos y aluminosilicatos del tipo MMS, a fin de estudiar también la influencia que éstos presentan en la actividad catalítica.

METODOLOGÍA

SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS

La preparación de los catalizadores estuvo dividida en dos etapas; la primera correspondió a la síntesis de los soportes MMS puro de óxido de silicio y el aluminosilicato AIMMS40. La segunda etapa involucró la incorporación de las distintas fases responsables de la actividad del catalizador, mediante el método de impregnación incipiente sucesiva de las sales de níquel, molibdeno, y ácido fosfórico. Los reactivos, materiales y gases utilizados se muestran en el Apéndice A.

Síntesis del material MMS puro de óxido de silicio

Se pesaron 9,268 g del surfactante dodecilamina ($C_{12}H_{25}NH_2$) y se disolvieron en 100 ml de una mezcla agua desionizada-etanol absoluto 1:1 V:V, manteniendo agitación magnética constante hasta obtener una solución transparente. Posteriormente, se añadieron 46 ml de tetraetilortosilicato (TEOS), gota a gota, agitando con una varilla de vidrio. El gel obtenido se dejó en añejamiento por 20 horas, para, posteriormente, ser filtrado al vacío y lavado con tres porciones de etanol de aproximadamente 80 ml cada una. El sólido se dejó secar en una campana a temperatura ambiente durante toda una noche y luego fue calcinado a 650°C por 4 horas. Así, se obtuvo el material MMS puro de óxido de silicio (29,32).

Síntesis del material AIMMS40

En un matraz se dispersaron 1,0213 g de isopropóxido de aluminio en 35 ml de isopropanol bajo agitación constante, sumergido en un baño de glicerol, a 70°C. Por otro lado, se mezclaron 46 ml de TEOS, utilizado como fuente de silicio, con 40 ml

de etanol absoluto y se añadieron a la solución anterior de isopropóxido de aluminio/isopropanol, previamente enfriada a temperatura ambiente. La suspensión obtenida se colocó en un baño de glicerol, bajo agitación magnética constante, a una temperatura aproximada de 70°C, por un periodo de 4 horas. Por otro lado, se preparó una solución surfactante disolviendo 9,268 g de dodecilamina en 100 ml de una mezcla agua desionizada-etanol absoluto 1:1 V:V, manteniendo la agitación magnética constante hasta obtener una solución transparente. Posteriormente, se añadió la solución preparada de TEOS/isopropóxido de aluminio en medio alcohólico, gota a gota, agitando con una varilla de vidrio. El gel obtenido se dejó en añejamiento por 20 horas, para, posteriormente, ser filtrado al vacío y lavado con tres porciones de etanol de aproximadamente 80 ml cada una. El sólido se dejó secar en una campana a temperatura ambiente durante toda una noche y luego fue calcinado a 650°C por un tiempo de 4 horas, obteniendo así el aluminosilicato AIMMS40 (29,32).

Síntesis de los catalizadores NiMoP soportados

Las cantidades de las sales de níquel y molibdeno, y de ácido fosfórico a utilizadas en la impregnación sobre los soportes se muestran en el Apéndice B. Para la preparación de los catalizadores, se empleó el método de impregnación incipiente sucesiva. Se disolvió la cantidad necesaria de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en 50 ml de agua destilada. A esta solución, se le agregaron 3 g del soporte (MMS o AIMMS40), y la suspensión obtenida se calentó a una temperatura no mayor de 70°C sobre una plancha de calentamiento, agitando continuamente con una varilla de vidrio hasta la completa evaporación del solvente. El sólido obtenido se secó en una estufa durante toda una noche a 70°C para, luego, ser calcinado a 550°C por 5 horas. Seguidamente, se disolvió la cantidad necesaria nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 50 ml de etanol absoluto. A esta solución, se le añadió el sólido previamente calcinado, que contenía el molibdeno, y se siguió el mismo procedimiento empleado en el caso anterior. Una vez evaporada

aproximadamente la mitad del solvente, se agregó el volumen necesario de ácido fosfórico, para obtener el porcentaje de fósforo deseado en el catalizador. Se continuó el calentamiento hasta la evaporación total del solvente. El sólido resultante se secó en una estufa durante toda una noche a 70°C para, luego, ser calcinado a 500°C por 5 horas, para obtener, así, finalmente, los catalizadores NiMoP soportados sobre MMS y/o AlMMS40 (29-40).

CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS SÓLIDOS PREPARADOS

Los métodos de caracterización se emplearon con el fin de explicar las propiedades y características fisicoquímicas de los diferentes sólidos objeto de estudio, entre ellas: naturaleza de la superficie, estructura química, estado de oxidación de los metales y área superficial. Las técnicas de caracterización que se emplearon fueron:

Difracción de rayos X

La interacción de los rayos X con los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno adecuado de un cristal, tienen interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, dando como resultado el fenómeno de difracción (41).

Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal a cualquier ángulo, una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz (Figura8).

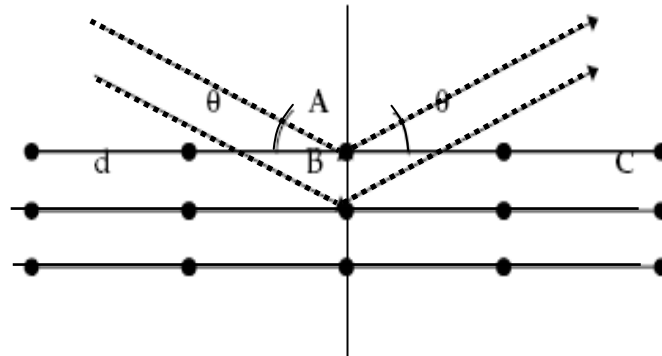


Figura 8. Condición de difracción de Bragg.

Bragg y colaboradores, expresaron las condiciones necesarias para la difracción entre planos de átomos, en una forma matemáticamente conocida como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

donde:

n: es un número entero (denominado orden de reflexión).

λ : es la longitud de onda incidente.

d: es la distancia interplanar.

θ : es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra (42).

Mediante esta técnica, se obtuvo información acerca del carácter estructural de los distintos sólidos sintetizados, y ayudó a diferenciar e identificar las diferentes fases oxídicas presentes en una misma muestra. Para ello, se utilizó un difractor Phillips PW 3710 con radiación de $\text{Cu K}\alpha_1 = 1,5418 \text{ \AA}$, y una velocidad de paso de $0,02^\circ/\text{segundo}$, en la región $1-10^\circ/2\theta$ para los soportes y $20-50^\circ/2\theta$ para los catalizadores.

Medidas del área superficial por el método de Brunauer-Emmett-Teller

Basados en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a la de condensación de los mismos, los autores propusieron un método de análisis e interpretación de resultados que se basa en ciertas premisas que condujeron mediante consideraciones cinéticas a la ecuación BET:

$$\frac{P}{V_{\text{ads}} (P - P_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o} ,$$

donde:

P: es presión parcial del gas que se adsorbe.

P_o: es presión de vapor saturado del gas a la temperatura que se realiza la adsorción.

V_m: es volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa.

C: es constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato.

V_{ads}: es el volumen de gas adsorbido a la presión P (43).

Las constantes C y V_m pueden obtenerse a partir de la pendiente y ordenada en el origen de una representación de P/ V_{ads} (P-P_o) frente a P/P_o. La ecuación de BET ajusta bastante bien muchas de las isotermas observadas del tipo II, especialmente en el rango de presiones intermedias. Una vez obtenido V_m de la isoterma BET se conoce el número de moléculas necesarias para formar una monocapa, y la superficie del sólido adsorbente puede calcularse usando un valor estimado para el área que ocupa una molécula adsorbida (44).

Las medidas de área superficial de cada muestra se determinaron empleando el método de adsorción física de gases propuesto por BET. El volumen adsorbido en equilibrio se obtuvo en un rango de presión relativa entre 0,1 y 0,3 utilizando para ello un equipo ASAP 2010 marca Micromeritics.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La caracterización de un sólido catalítico por la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) permite determinar (a) el estado de oxidación de los metales constituyentes de la superficie del catalizador, (b) la composición química relativa de los metales y (c) el entorno químico superficial de los metales.

La presencia de señales con una energía dada permite un análisis cualitativo de la muestra, mientras que la intensidad de la señal es proporcional a la concentración de cada elemento, lo que permite un análisis cuantitativo de los elementos constituyentes de la superficie del sólido (45).

Esta técnica es muy útil para el análisis cualitativo y cuantitativo sobre una capa superficial del sólido que tiene un grosor de unas pocas capas atómicas (150 a 200 nm), y permitió conocer la composición superficial y los estados de oxidación de los distintos elementos constituyentes de los catalizadores. Se utilizó un equipo VG-Escalab, modelo 220-XL, empleando radiación $K\alpha$ de magnesio y una señal C1s a 284,6 eV como estándar interno.

Microscopía electrónica de transmisión

El MET es una de las herramientas más versátiles para la caracterización de materiales, éste suministra imágenes en un plano, producto de la interacción de un haz de electrones (emitidos de un filamento de W o LaB_6) de alta energía con la muestra; los electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo y focalizados mediante dos lentes condensadores sobre una muestra delgada, transparente a los electrones. Después de pasar a través de la muestra; los electrones son recogidos y focalizados por el lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La

imagen es ampliada aún más, gracias a los lentes proyectores, los cuales controlan la ampliación de la imagen en la pantalla fluorescente. La imagen final se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica (46).

Se utilizó un microscopio electrónico, marca Hitachi, modelo H-600 de 100 kV. Esta técnica dio información sobre la estructura microscópica de las muestras, además de la disposición de los metales a nivel superficial.

MEDIDAS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Los diferentes catalizadores preparados fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, pero antes fue necesario someterlos a un pre-tratamiento de reducción-sulfuración, utilizando, en ambos casos, el sistema mostrado en la Figura 9. Los procesos se describen a continuación:

Pre-tratamiento de reducción-sulfuración

El objetivo de este pretratamiento es evitar un ambiente oxidante sobre los catalizadores, eliminar contaminantes de la superficie y promover su actividad por medio de la formación de sulfuros de los componentes metálicos. Para ello, los catalizadores fueron puestos en contacto con una mezcla de CS_2/H_2 utilizando un flujo de 100 ml/min, a una temperatura de 300°C por un periodo de 2 horas.

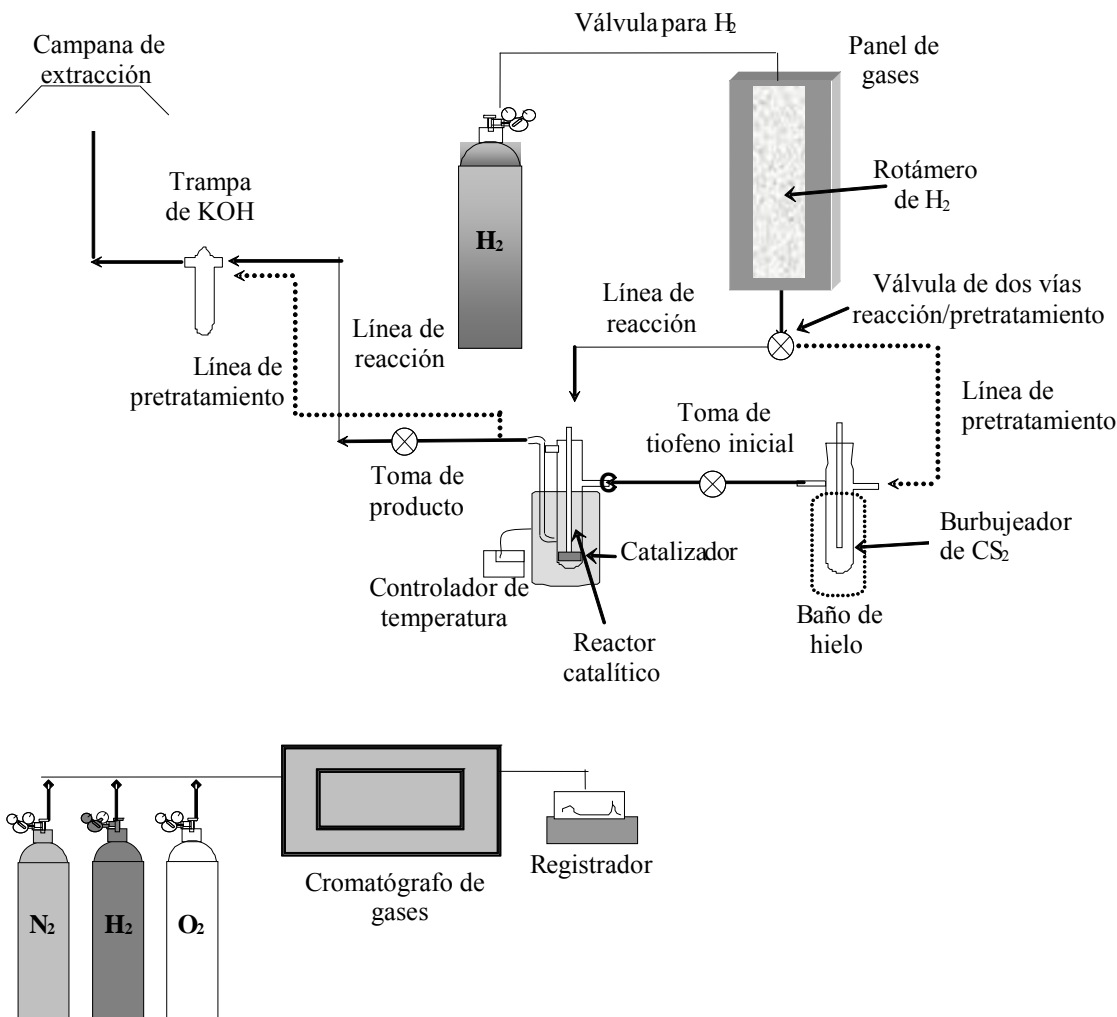


Figura 9. Sistema empleado para el pretratamiento de sulfuración y la reacción de HDS de tiofeno.

Reacción de hidrodesulfuración de tiofeno

La actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno se midió a presión atmosférica, con un flujo de 100 ml/min, a una temperatura de 350°C y un tiempo de reacción aproximado de 3 horas. Para esto, se utilizaron 250 mg del catalizador soportados sobre una pequeña capa de lana de vidrio, contenida en la parte inferior de un microreactor de flujo continuo con lecho fijo. La reacción se

siguió tomando muestras en la entrada y salida del reactor, las cuales fueron analizadas en un cromatógrafo de gases (Varían, modelo 3700) con una columna empacada (Porapak) a 170°C con N₂ como gas de arrastre. Este cromatógrafo estaba conectado a un computador provisto de un software que permitió obtener el área de los productos de reacción necesarios para determinar la actividad catalítica y el porcentaje de conversión.

Tratamiento de datos

Para los cálculos de actividad catalítica y porcentaje de conversión en hidrodesulfuración de tiofeno, se empleó una hoja de cálculo del programa Microsoft Office Excel 2007, facilitada por el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, la cual se basa en el cálculo de los moles de tiofeno convertidos en un tiempo determinado, en relación con los moles iniciales de reacción, esto a partir de las áreas de las señales de los cromatogramas obtenidos. Una imagen de esta hoja de cálculo se presenta en el Apéndice C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los sólidos preparados en este trabajo se caracterizaron empleando las técnicas de: difracción de rayos X, área superficial por el modelo de Brunauer-Emmett-Teller, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Además, la actividad catalítica de los mismos fue evaluada en la reacción de HDS de tiofeno. Los resultados obtenidos se presentan a continuación:

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

A fin de determinar el orden estructural de los materiales preparados e identificar las distintas fases presentes en los mismos, se realizó el análisis por difracción de rayos X.

La Figura 10 muestra los patrones de difracción de rayos X de los soportes sintetizados.

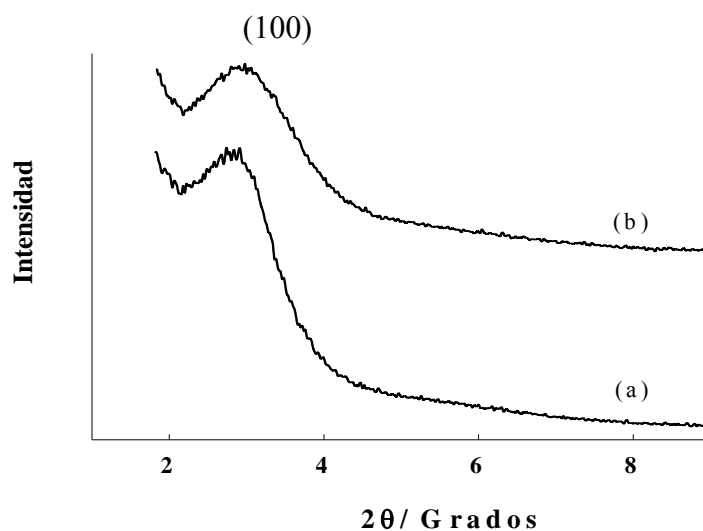


Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de los soportes (a) MMS y (b) AIMMS40.

En ambos casos, se observa una sola reflexión correspondiente a la difracción del plano (100), la cual es ancha, y típica de este tipo de materiales con tamaño de partículas pequeñas. Esta reflexión se atribuye a una estructura desordenada sin simetría definida, como consecuencia de las débiles interacciones (puentes de hidrógeno) que predominan entre el surfactante y la fuente inorgánica durante la formación de este tipo de materiales. Si se comparan ambos patrones, se pueden observar que la reflexión es menos intensa y más ancha para el material AIMMS40, lo que sugiere que existe un mayor desorden estructural, debido a una distorsión parcial de la estructura porosa como consecuencia de la incorporación de aluminio dentro de la red tetraédrica que conforma el material, lo que origina una expansión de la estructura del material por la sustitución de los enlaces Si – O (1,65 Å) por enlaces Al – O (1,72 Å).

Por su parte, en la Figura 11 se presentan los patrones de DRX de los catalizadores preparados utilizando como soporte el MMS puro de óxido de silicio.

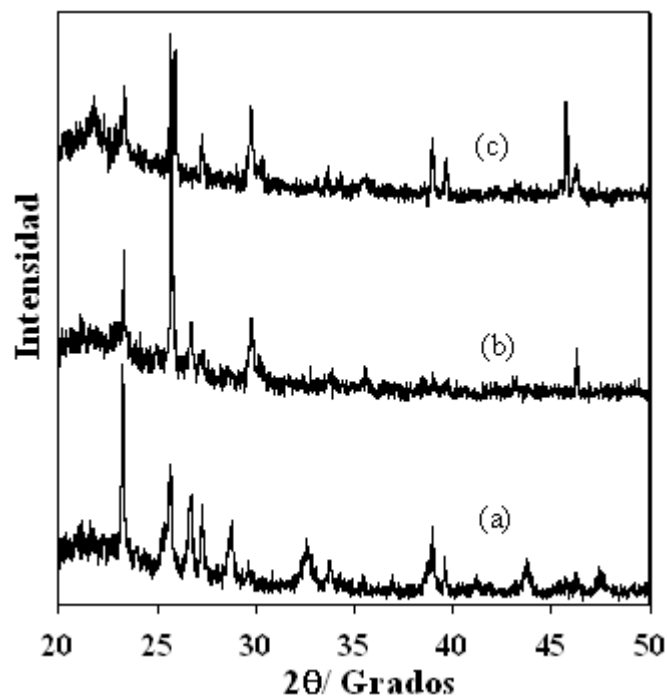


Figura 11. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores NiMoP/MMS conteniendo (a) 0% P, (b) 1% P y (c) 2% P.

En estos difractogramas, se pueden apreciar claramente tres reflexiones características entre 23 y 29°/2θ, correspondientes a la difracción de los planos (110), (040) y (021), así como otras reflexiones menores entre 33 y 41°/2θ, originadas por la difracción de los planos (101), (111), (060) y (150), que evidencian la formación de una fase cristalina del MoO₃ en su forma ortorrómbica. De igual forma, se puede observar otra reflexión de menor intensidad cerca de los 44 grados, correspondiente al plano (012), que se atribuye a la presencia del NiO hexagonal. Se puede notar que esta reflexión se hace menos apreciable en los patrones de los catalizadores que contienen fósforo. Este hecho pudiera deberse a que la presencia del fósforo en el material origina una mayor fragmentación y dispersión de los cristales de NiO sobre la superficie del catalizador, haciéndolos tan pequeños que las señales producto de la difracción sobre los planos de óxido sean poco visibles, además del hecho de que el níquel se encuentra en baja proporción. Otra de las fases presentes corresponde a la

del P_2O_5 ortorrómbico, la cuál es identificada por dos reflexiones, una cerca de los $23^\circ/2\theta$ y otra entre 29 y $30^\circ/2\theta$, aproximadamente, las cuales son características del óxido, y que se hacen un poco más intensas conforme se incrementa la cantidad de fósforo en el catalizador.

En la figura 12, que corresponde a los catalizadores soportados sobre el aluminosilicato AIMMS40, se observa un comportamiento bastante similar, donde se identifican de manera análoga las fases del MoO_3 , NiO y P_2O_5 ; con la diferencia de que, en este caso, las reflexiones correspondientes al P_2O_5 se pueden apreciar de manera mucho más clara. También, se puede notar, que estos patrones muestran reflexiones más intensas, agudas y menos estrechas, lo que sugiere la presencia de partículas más grandes de las fases oxídicas presentes en el sólido. Este hecho puede ser atribuido a que posiblemente la presencia de una acidez extra en el soporte, debido a la incorporación de Al, promueva la formación de cristales de mayor tamaño, debido a las interacciones entre el soporte y las fases oxídicas.

ÁREA SUPERFICIAL POR EL MÉTODO DE DE BRUNAÛER-EMMETT-TELLER (BET)

Las propiedades texturales y características superficiales de los distintos sólidos en estudio fueron determinadas empleando el método de adsorción de gases propuesto por BET.

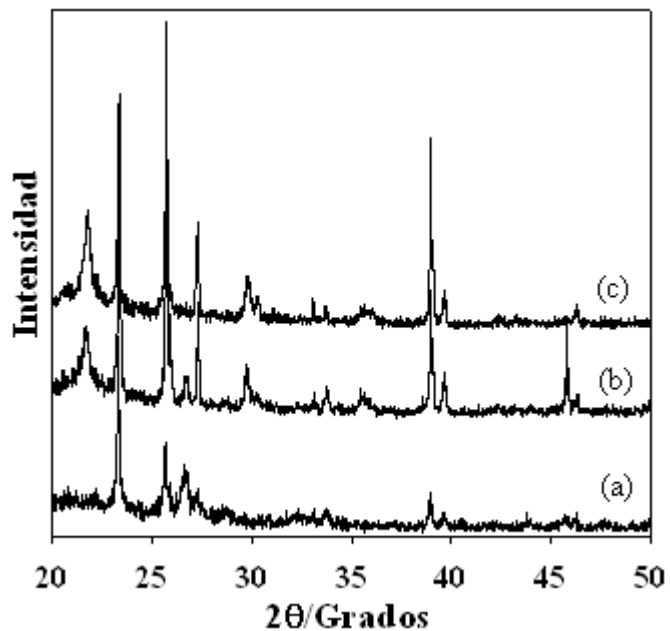


Figura 12. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores NiMoP/AlMMS40 conteniendo (a) 0% P, (b) 1% P y (c) 2% P.

La Figura 13 muestra la isoterma de adsorción de los materiales MMS y AlMMS40. En ambos casos, las isotermas resultaron ser del tipo IV característica de este tipo de sólidos mesoporosos y que han sido extensamente reportadas en la bibliografía, donde se puede observar un aumento de la cantidad de gas adsorbido a presiones relativas de bajas a intermedias producto de la condensación capilar en los mesoporos, la cual es mayor en el caso del material MMS puro de óxido de silicio debido a que éste presenta una estructura ligeramente más ordenada que la del material AlMMS40. En estas isotermas también se puede observar una inflexión a presiones altas que evidencia la presencia de una mesoporosidad extra-estructural. Además, en ambas isotermas se puede apreciar, aunque no muy marcadamente, un ciclo de histéresis tipo B a presiones altas, producto del llenado de poros por apilamiento de partículas. Debido a la semejanza de estas isotermas, se puede inferir que hay cierto grado de uniformidad en cuanto a las características texturales de ambos soportes.

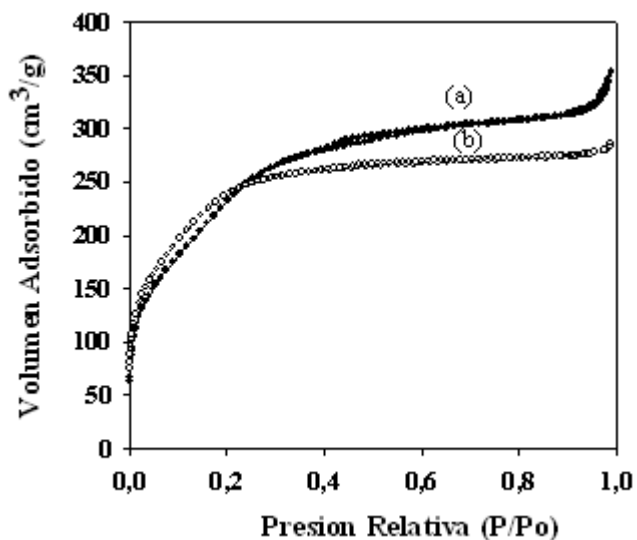


Figura 13. Isothermas de adsorción de los soportes (a) MMS y (b) AlMMS40.

Las isothermas de adsorción de N_2 de los catalizadores soportados sobre el material MMS puro de óxido de silicio se observan en la Figura 14.

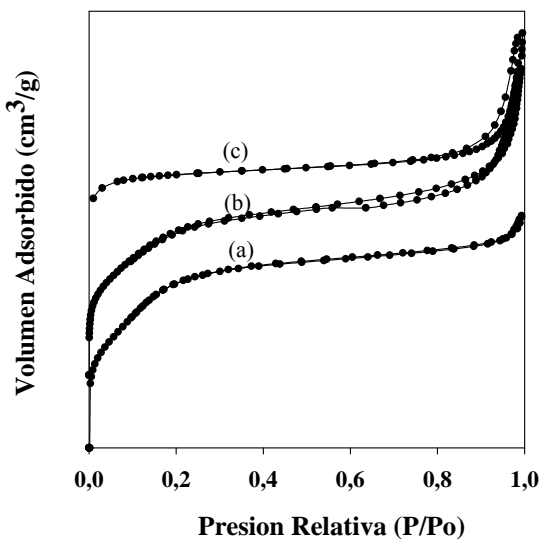


Figura 14. Isothermas de adsorción de los catalizadores NiMoP/MMS conteniendo (a) 0% P, (b) 1% P y (c) 2% P.

En este caso se obtuvieron isothermas del tipo IV, un poco distorsionadas, debido al

desgaste parcial de la estructura como consecuencia de los procesos térmicos empleados durante la preparación de los catalizadores. Sin embargo, al ser éstas del tipo IV, se demuestra la retención del carácter mesoporoso de los sólidos una vez impregnadas las distintas fases sobre el soporte. De igual manera, se observa que el paso correspondiente a la condensación capilar en los mesoporos a presiones relativas medias es menos marcado, posiblemente debido al colapso de la estructura porosa o a un posible entaponamiento de los mismos por las fases impregnadas. También se puede observar la formación de ciclos de histéresis que sugieren la condensación capilar en apilamientos de partículas, y que hay una mayor mesoporosidad extra-estructural asociada a la cantidad de fósforo incorporada, pues se nota claramente que la inflexión a presiones relativas altas se hace mayor en las isothermas de los sólidos modificados con fósforo.

En contraposición, las isothermas de los catalizadores soportados sobre el aluminosilicato AIMMS40 resultaron ser del tipo II, las cuales son características de sólidos no porosos, con lo que sugiere un colapso y destrucción total de la estructura porosa de estos materiales.

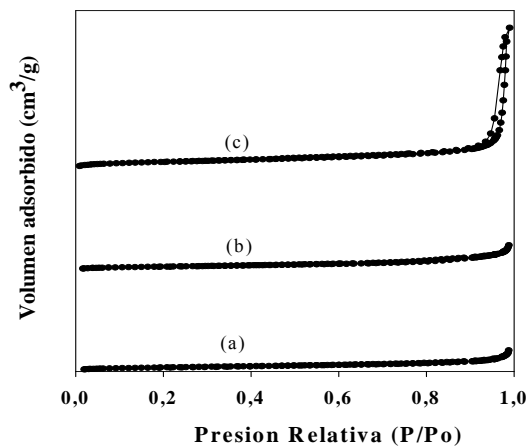


Figura 15. Isothermas de adsorción de los catalizadores NiMoP/AIMMS40 conteniendo (a) 0% P, (b) 1% P y (c) 2% P.

Es importante hacer notar, que los aluminosilicatos, de acuerdo con los resultados de DRX, presentan una estructura distorsionada como consecuencia de la incorporación de aluminio. Si a eso, se le suma el desgaste de la estructura propio del proceso de preparación de los catalizadores, y, además, las altas presiones y temperaturas a la que se someten las muestras durante la realización del análisis, no es de extrañar el hecho de que la estructura no haya resistido a todos los factores antes mencionados, a diferencia del material MMS, el cual es puro de óxido de silicio, y en donde se presentan longitudes y ángulos de enlaces similares y, por lo tanto, puede resistir un poco más los efectos de la preparación de los catalizadores.

Por su parte, los valores correspondientes a área superficial, diámetro y volumen de poro de todos los sólidos preparados, se pueden apreciar a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de área superficial (A.S), diámetro de poro (Dp) y volumen de poro (Vp) de los diferentes sólidos preparados.

Muestra	A.S (m²/g)	Dp (nm)	Vp (cm³/g)
MMS	890	3,16	0,81
NiMoP/MMS (0)*	601	2,78	0,74
NiMoP/MMS (1)*	582	2,50	0,69
NiMoP/MMS (2)*	514	1,99	0,55
AlMMS40	711	2,96	0,72
NiMoP/AlMMS40 (0)*	96	16,09	0,12
NiMoP/AlMMS40 (1)*	77	17,02	0,11
NiMoP/AlMMS40 (2)*	71	17,76	0,14

*Los números entre paréntesis corresponden al porcentaje de fósforo en cada catalizador.

Como se puede notar, los soportes de partida mostraron elevadas áreas superficiales, superiores a los 700 m²/g, siendo mayor en el caso del material MMS puro de óxido de silicio, lo que demuestra, una vez más, que la incorporación de

aluminio dentro de la matriz del material origina la distorsión de la estructura porosa y, en consecuencia, una disminución del área superficial. A su vez, se encontró que estos valores decrecieron gradualmente para el caso de los catalizadores en comparación con sus respectivos soportes de partida. Esto se puede atribuir a varios factores, dentro de los que pudieran destacar el deterioro parcial de la estructura producto de las múltiples calcinaciones a las que se someten las muestras durante su preparación, así como también al aumento de masa en los sólidos, como consecuencia de la impregnación de las distintas fases, y a un posible efecto de taponamiento de los poros si los cristales obtenidos fueron de gran tamaño. Esto puede también explicar el marcado decrecimiento en el área de los materiales soportados sobre AIMMS40, donde por DRX se observaron cristales con mayor tamaño que cuando se usó el material MMS para tal fin.

En lo que respecta a los valores de diámetro y volumen de poros, se observa que para el caso de los materiales soportados sobre MMS, existe una tendencia de descenso en los valores, motivado igualmente por el colapso de la estructura porosa; mientras que para los catalizadores soportados sobre AIMMS40 estos valores escapan de este comportamiento como consecuencia de la destrucción del material, encontrándose poros de gran tamaño, lo que confirma los resultados obtenidos mediante las isothermas.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

La Figura 16 corresponde a las micrografías de transmisión de los soportes sintetizados. En ambos casos, se puede observar el carácter poroso de estos materiales, representado por los pequeños puntos claros que representan los poros presentes en el sólido. También, puede observarse un conglomerado de partículas donde no se aprecia ningún orden ni simetría en cuanto a la distribución de poros en los sólidos. Como ya se mencionó, esto es característico en este tipo de materiales, y

confirma los resultados obtenidos mediante DRX y el análisis textural por BET. De igual forma, se observa en estas imágenes, los espacios vacíos que se originan entre los agregados de partículas (representados por flechas), que corresponden a la mesoporosidad extra-estructural que presentan los soportes.

De igual forma, se obtuvieron las imágenes por MET de los distintos catalizadores preparados, observándose en todos los casos características bastante similares. Las imágenes más representativas de la serie de micrografías obtenidas, se presentan en la Figura 17. En ambas imágenes, se observa la presencia de zonas más oscuras sin ninguna forma específica, representadas con el número 1, las cuales pueden ser atribuidas a la fase cristalina de MoO_3 que se encuentra extendida sobre la matriz del material utilizado como soporte, que corresponde a las zonas más claras representadas con el número 2.

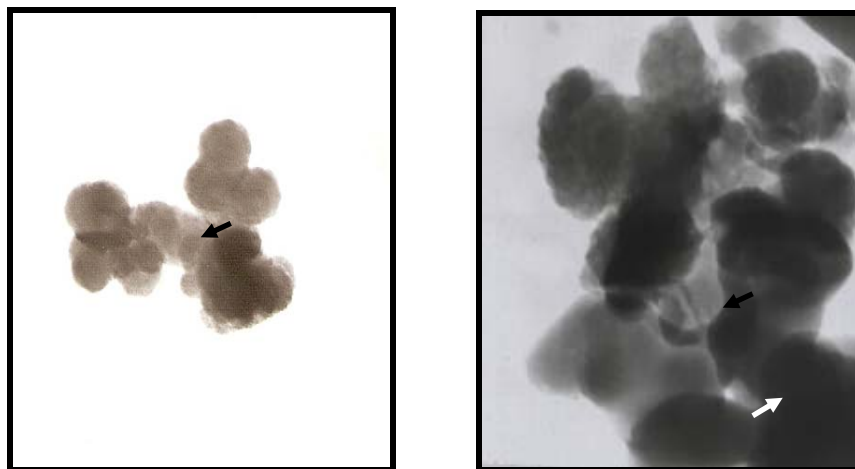


Figura 16. Micrografías de los soportes MMS (izquierda) y AlMMS40 (derecha).

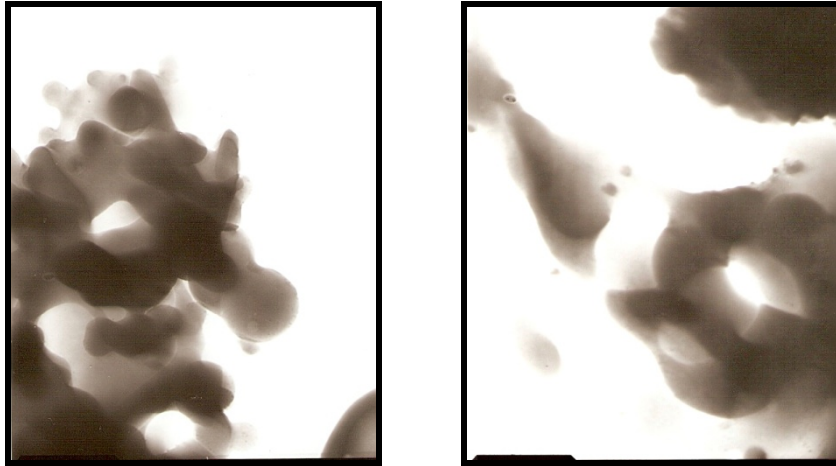


Figura 17. Micrografías de los catalizadores NiMoP/AlMMS40(1) (izquierda) y NiMoP/AlMMS40(2) (derecha).

Por otro lado, en la Figura 18 se muestra la micrografía obtenida para el catalizador que contiene 2% de fósforo soportado sobre el material MMS puro de óxido de silicio. En esta imagen se puede apreciar un poco la presencia de cierta porosidad, la cual se señala con flechas en la imagen, y que es identificada nuevamente por pequeños puntos y/o espacios claros, lo que sugiere la retención parcial de la estructura porosa del sólido a pesar de los tratamientos térmicos a los cuales fue sometido durante su preparación.

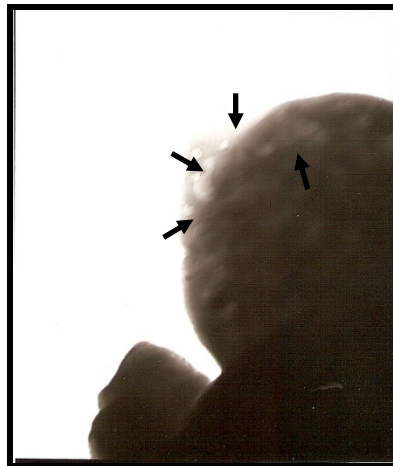


Figura 18. Micrografía del catalizador NiMoP/MMS(2).

En lo que respecta a las fases de níquel, éstas deberían observarse en la imagen como pequeños círculos o conglomerados negros los cuales en este caso no se pueden apreciar. Sin embargo, en la Figura 19 se observa, de manera muy imprecisa, algunas deposiciones (señaladas con flechas) que pudieran ser atribuidas a esta fase; sin embargo, debido a la baja resolución que presenta la imagen no es posible asegurar que se trate de la misma.

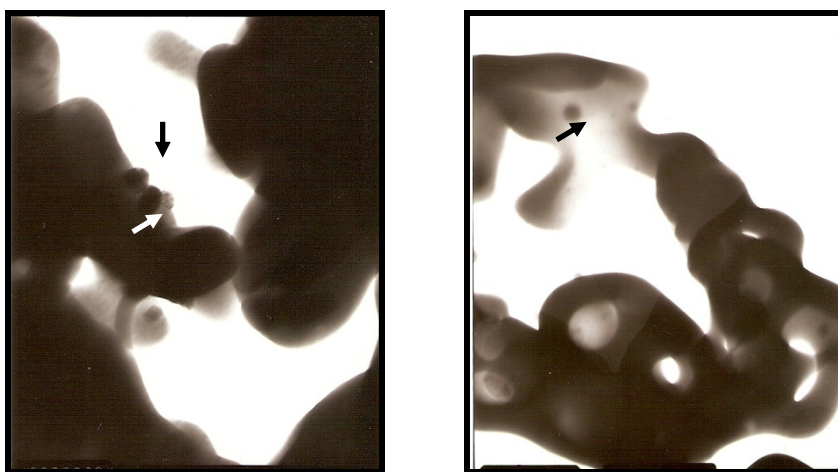


Figura 19. Micrografías de los catalizadores NiMoP/MMS(0) (izquierda) y NiMoP/MMS(1).

ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Mediante esta técnica se pudo determinar la composición de los catalizadores a nivel superficial. La Tabla 4 contiene los valores máximos de energía de enlace en la región del Mo 3d y del Ni 2p encontrados para los catalizadores soportados.

Por su parte, en la Figura 20 se presentan los espectros XPS en la región del Mo 3d y del Ni 2p para los distintos catalizadores soportados sobre el material MMS. Para el caso del molibdeno se observa un doblete característico de este metal en su estado de oxidación más estable, es decir Mo^{6+} , que se identifican por la proximidad entre las señales correspondientes a los niveles $\text{Mo } 3d^{5/2}$ y $\text{Mo } 3d^{3/2}$ que se reportan

en la bibliografía (47). Por su parte, en los espectros XPS para el níquel, se observa un cuarteto cuyas señales son atribuidas a la presencia del níquel en su estado de oxidación más estable (Ni^{2+}), que igualmente son identificados por la cercanía entre las señales que corresponden a los niveles $\text{Ni } 2p^{3/2}$ y $\text{Ni } 2p^{1/2}$. Las señales correspondientes al fósforo no fueron observadas por esta técnica, lo cual es indicativo de que el mismo no se encuentra a nivel superficial, sino que pudo haber migrado hacia el interior de los poros.

Tabla 4. Energías de enlace (eV) determinadas por XPS de los metales Ni y Mo de los catalizadores soportados.

Catalizador	Señal			
	Ni 2p		Mo 3d	
	3/2	1/2	5/2	3/2
NiMoP/MMS (0)*	863,5	880,0	232,8	236,0
NiMoP/MMS (1)*	863,8	880,4	232,9	236,0
NiMoP/MMS (2)*	863,4	880,2	232,7	235,9
NiMoP/AlMMS40 (0)*	859,8	877,5	232,8	236,1
NiMoP/AlMMS40 (1)*	856,0	874,0	232,8	236,0
NiMoP/AlMMS40 (2)*	856,0	874,1	232,9	236,8

*Los números entre paréntesis corresponden al porcentaje de fósforo en cada catalizador.

Un comportamiento totalmente análogo se observa en la Figura 21, donde se presentan los espectros XPS de los catalizadores soportados sobre el aluminosilicato, con la diferencia de que el espectro en la región del Ni 2p para el catalizador libre de fósforo presentó las señales hacia valores mayores de energía de enlace, observándose así la influencia de éste y del soporte, pues posiblemente la fuerza de las interacciones entre las fases de níquel y cada soporte sea distinta. Sin embargo, la cercanía entre las señales es comparable con los demás casos y se puede aseverar que el níquel presenta estado de oxidación 2+.

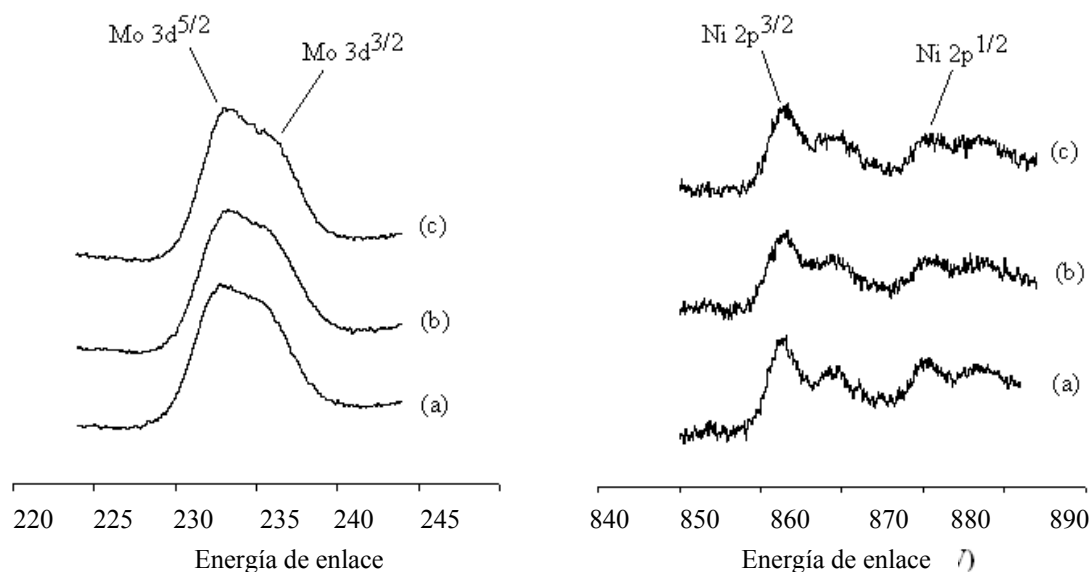


Figura 20. Espectros XPS en la región del Mo 3d (izquierda) y del Ni 2p (derecha) los catalizadores NiMoP/MMS conteniendo (a) 0% P, (b) 1% P y (c) 2% P.

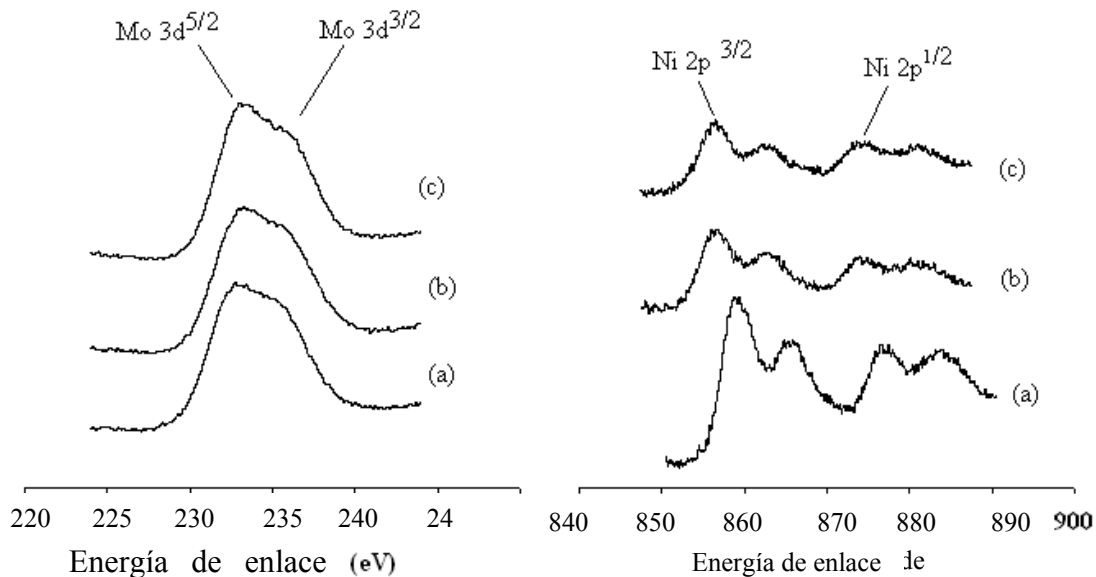


Figura 21. Espectros XPS en la región del Mo 3d (izquierda) y del Ni 2p (derecha) los catalizadores NiMoP/AlMMS40 conteniendo (a) 0% P, (b) 1% P y (c) 2% P.

De manera general, se puede inferir, a través de estos resultados, que las fases

responsables de la actividad catalítica se encuentran, en todos los casos, a nivel superficial y, en consecuencia, los sitios activos estarían disponibles para el sustrato al momento de la reacción.

MEDIDAS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Como ya se mencionó, las propiedades catalíticas de los sólidos preparados fueron evaluadas en la reacción de HDS de tiofeno. De acuerdo con las caracterizaciones realizadas a estos catalizadores, los mismos poseen buenas características para ser empleados en este tipo de procesos químicos. Antes de poner los catalizadores en reacción, fue necesario someterlos a un tratamiento previo a fin de reducir los metales presentes y, al mismo tiempo, sulfurarlos, formando así la fase responsable de la actividad catalítica, que, en este caso, corresponde al MoS_2 . A continuación se presentan detalladamente los resultados obtenidos mediante la aplicación catalítica de los sólidos.

En la Figura 22, se representa el proceder catalítico con respecto al tiempo de los catalizadores soportados sobre el material MMS puro de óxido de silicio. Como se puede apreciar, el catalizador que presentó mayor actividad correspondió al que no fue modificado con fósforo, mientras que los catalizadores que sí sufrieron modificación presentaron actividades mucho menores. Sin embargo, estos últimos presentaron una estabilidad ligeramente mayor a partir de los 40 minutos de reacción, aproximadamente, en comparación con el catalizador libre de fósforo, lo cual se evidencia por el plató que presentan las curvas correspondientes durante los minutos finales de reacción.

La actividad catalítica con respecto al tiempo de los catalizadores donde se empleó como soporte el aluminosilicato se representa en la Figura 23. En este caso el catalizador más activo fue el que no contiene fósforo, mientras que los que sí fueron

modificados con este elemento fueron menos activos, observándose que mientras mayor es el porcentaje de fósforo los catalizadores exhiben una menor actividad. En lo que respecta a la estabilidad de esta serie de catalizadores, las curvas sugieren que todos los catalizadores presentan una estabilidad similar, pues la actividad de los mismos con el transcurrir de la reacción decrece, mas o menos, en el mismo grado.

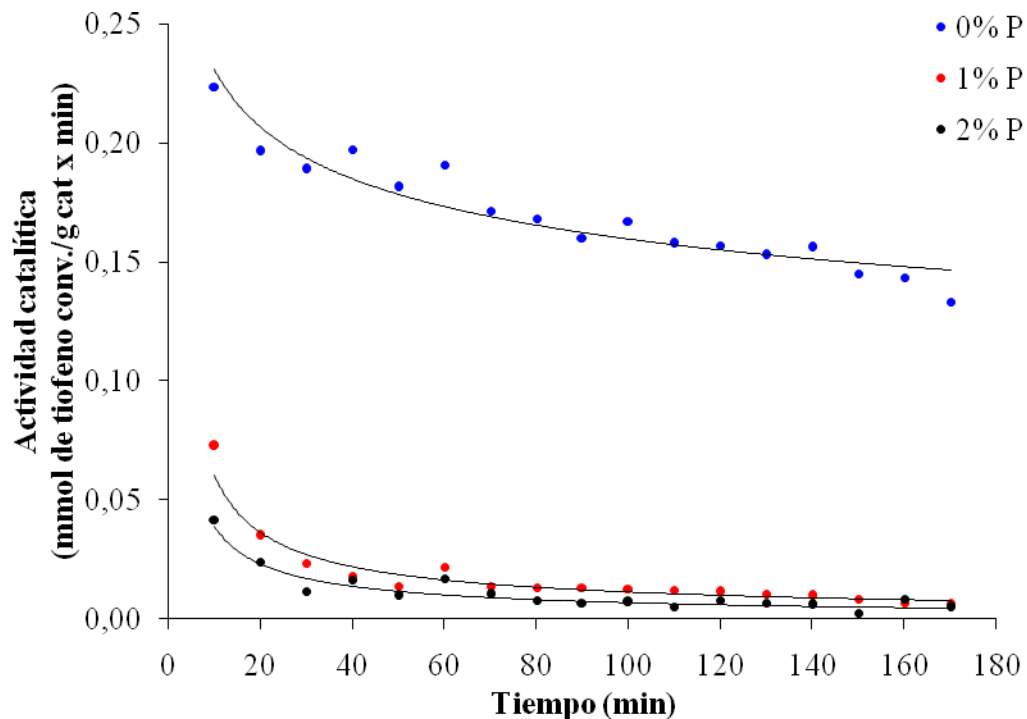


Figura 22. Actividad catalítica en HDS de tiofeno de los catalizadores soportados sobre el material MMS puro de óxido de silicio.

En todos los casos, independientemente del soporte utilizado, los catalizadores sufrieron de cierto grado de desactivación con el transcurrir del tiempo de reacción. Este hecho puede atribuirse a la deposición de coque sobre el sólido, producto de la alta temperatura a la que ocurre el proceso. Esto origina un bloqueo de los sitios activos del catalizador y, por ende, un menor número de moléculas del sustrato pueden ser procesadas, disminuyendo de esta forma la actividad de los catalizadores.

La Tabla 5, por su parte, contiene los valores correspondientes al porcentaje de conversión de tiofeno encontrado para cada catalizador al inicio de la reacción de HDS.

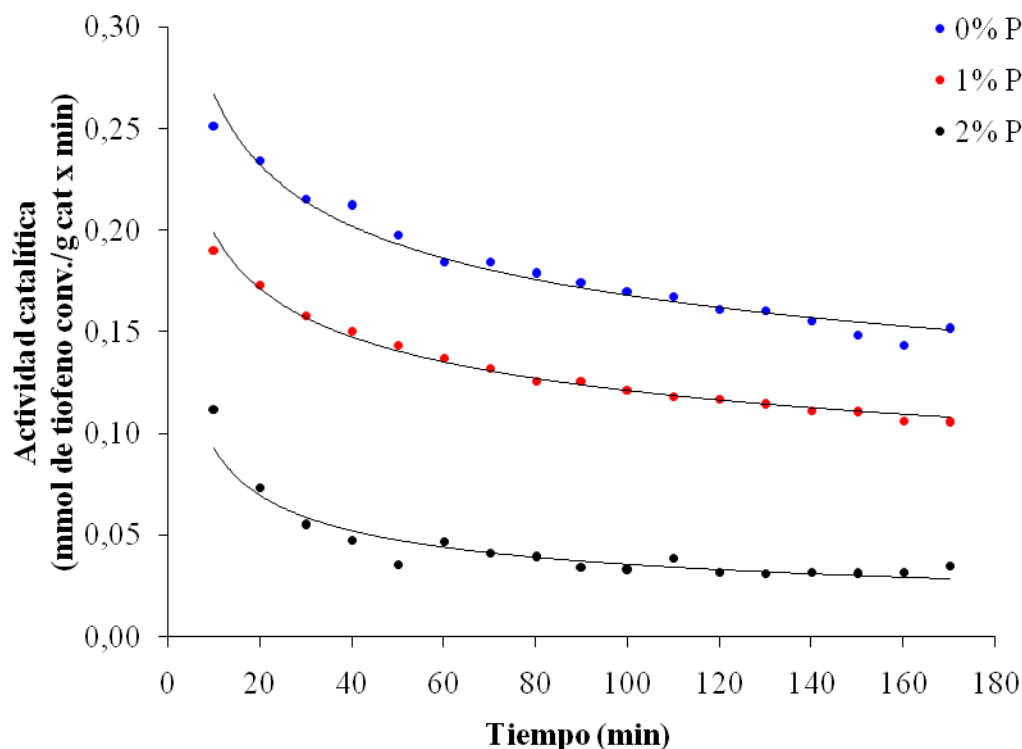


Figura 23. Actividad catalítica en HDS de tiofeno de los catalizadores soportados sobre el material AIMMS40.

Tabla 5. Porcentaje de conversión en HDS de tiofeno de los catalizadores preparados y del catalizador comercial AERO3A[®].

Catalizador	Porcentaje de conversión (%)
AERO3A [®]	56,09
NiMoP/MMS (0)*	66,97
NiMoP/MMS (1)*	21,75
NiMoP/MMS (2)*	12,48
NiMoP/AIMMS40 (0)*	75,33
NiMoP/AIMMS40 (1)*	56,96
NiMoP/AIMMS40 (2)*	33,58

*Los números entre paréntesis corresponden al porcentaje de fósforo en cada catalizador.

Como se puede observar, todos los catalizadores fueron activos en esta reacción, siendo mayores las conversiones de los catalizadores libres de fósforo con valores superiores al 60%. De manera más específica, el que presentó mayor porcentaje de conversión fue el catalizador NiMoP/AlMMS40(0) con un 75,33% de conversión, mientras que el que presentó menor conversión fue el catalizador NiMoP/MMS(2) con un porcentaje del 12,48%. Es importante destacar que los catalizadores libres de fósforo preparados, presentaron mayor porcentaje de conversión en comparación con el catalizador comercial utilizado en la industria petrolera AERO3A[®], el cual es un catalizador con molibdeno como fase activa, promovido con níquel y soportado sobre alúmina, al cual también se le realizó la prueba de actividad catalítica bajo las mismas condiciones de los demás catalizadores.

De acuerdo con los resultados de actividad y porcentaje de conversión, se puede observar, en todos los casos, que la adición de fósforo no contribuye a la actividad de los catalizadores, sino que tiene un efecto inhibitor sobre la misma. Para explicar este hecho se puede recurrir a varias hipótesis, apoyándose en que las propiedades catalíticas dependen de manera muy estrecha de las propiedades texturales y estructurales que presenten los sólidos. Una de ellas podría ser, que la presencia del fósforo en el sólido origine la formación de especies de níquel y de molibdeno que contribuyan de manera negativa en la actividad del catalizador, por ejemplo, que durante el proceso de generación de la fase activa (sulfuración), ocurra un cambio de morfología de los cristales de MoS₂, como un crecimiento de los mismos, y que en consecuencia se observe un decrecimiento de la actividad. Otra de las causas pudiera ser, que a medida que se incremente la cantidad de fósforo, se origine un debilitamiento de las interacciones de los óxidos precursores con el soporte y, por ende, la dispersión de las fases sea menor, lo que originaría el decrecimiento del carácter activo. Además, debido a esto, pudieran formarse aglomeraciones de las fases, lo que pudiera originar un efecto de taponamiento de los poros y de menor

disposición de sitios activos, lo cual no es favorable para la actividad de las especies catalíticas. Según lo consultado en la literatura, el efecto de la modificación con fósforo puede ser ambiguo, puesto que en trabajos realizados anteriormente, se ha encontrado que este efecto puede favorecer, o no, la actividad, o en otros casos, sencillamente, no causa efecto alguno. Esto depende en gran parte del método empleado en la preparación del catalizador, puesto que el fósforo puede ser empleado para modificar el soporte, o bien se puede incorporar al catalizador una vez impregnadas las fases metálicas, como se hizo en este trabajo. Algunos autores han reportado en trabajos previos, que la modificación del soporte con fósforo ha sido altamente beneficiosa para la actividad de los catalizadores, encontrando mayores porcentajes de conversión en aquellos catalizadores donde se empleó dicho soporte. Sin embargo, en este trabajo la incorporación de fósforo se realizó posterior a la impregnación de las fases metálicas sobre el soporte, encontrándose que el efecto causado es negativo, pues, como ya se observó, los catalizadores modificados fueron menos activos en comparación con los no modificados.

Ahora bien, otro efecto significativo sobre la actividad catalítica lo representa el soporte utilizado. Un hecho curioso radica en que los materiales que presentaron menores valores de área superficial (soportados sobre AlMMS40) fueron los que exhibieron mayores porcentajes de conversión de tiofeno. Se esperaría que a mayores valores de área superficial, la actividad de los catalizadores fuese mayor, puesto que debería existir una mayor extensión de los sitios activos y, por consiguiente, un número mayor de moléculas del sustrato podría reaccionar. Sin embargo, en este caso ocurre todo lo contrario, atribuyéndose este hecho a que, posiblemente, en los catalizadores soportados sobre el aluminosilicato los sitios activos se encuentren más disponibles para el sustrato, a pesar de que el área sea menor. Otro factor importante lo representa el grado de acidez que poseen estos materiales, debido a la presencia de aluminio.

La Figura 24 muestra, a manera de comparación, la actividad en el estado estacionario de los catalizadores preparados. En esta figura se puede apreciar claramente que los catalizadores fueron más activos cuando se empleó como soporte el aluminosilicato, en contraposición con la actividad de los catalizadores soportados sobre el MMS puro de óxido de silicio. Este aumento en la actividad se atribuye a que la presencia de aluminio dentro de la matriz del soporte origina sitios activos ácidos, lo cual representa una gran ventaja catalítica, pues se promueve la hidrogenación y el craqueo durante la reacción y, por consiguiente, es más fácil que ocurra el proceso de desulfuración. Además, posiblemente, la presencia del aluminio origina una mayor y mejor dispersión de las fases responsables de la actividad de estos catalizadores, quedando así mayormente disponibles para que el sustrato pueda reaccionar.

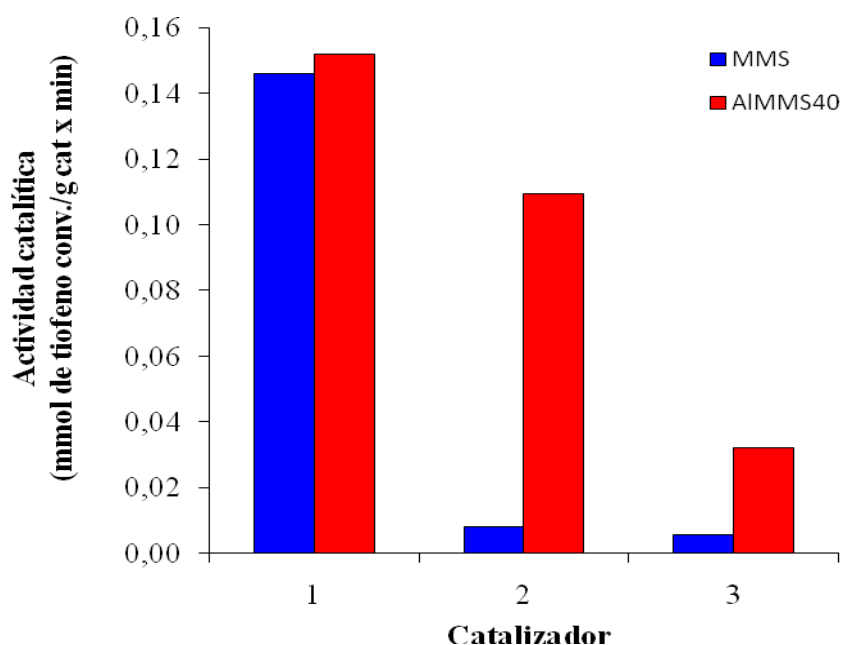


Figura 24. Comparación de la actividad de los catalizadores preparados con respecto al soporte.

CONCLUSIONES

Los patrones de difracción de rayos X de los soportes mostraron una sola reflexión en el plano (100), característica de la estructura desordenada de este tipo de materiales.

La reflexión fue menos definida en el caso del material AlMMS40 en comparación con su homólogo MMS, lo que indica un deterioro parcial de la estructura del material por la incorporación de aluminio.

Las diferentes fases impregnadas sobre los soportes fueron identificadas en las formas de MoO₃ ortorrómbico, NiO hexagonal y P₂O₅ ortorrómbico.

Los catalizadores soportados sobre MMS mostraron isotermas del tipo IV revelando la retención de la mesoporosidad, mientras que los soportados en AlMMS40 presentaron isotermas del tipo II, como consecuencia de la destrucción de la estructura porosa.

Los soportes mostraron elevadas áreas superficiales, superiores a los 700 m²/g, que disminuyeron considerablemente como consecuencia del colapso de la estructura porosa al impregnar las diferentes fases.

El análisis por microscopía electrónica de transmisión permitió revelar el carácter poroso de los sólidos, y además, dio una idea de la presencia de las fases oxídicas presentes en los mismos.

Por XPS se determinó que el níquel y el molibdeno se encuentran en la superficie de los catalizadores en su estado de oxidación más estable (Ni²⁺ y Mo⁶⁺),

mientras que el fósforo pudo migrar hacia el interior de los poros.

Todos los catalizadores fueron activos en la reacción de HDS de tiofeno, observándose un efecto inhibitor del fósforo en la actividad de los mismos, lo cual pudiera ser debido a la formación de especies que no favorecen la actividad.

Los catalizadores soportados sobre el material AlMMS40 presentaron mayor actividad catalítica y porcentaje de conversión de tiofeno que los soportados sobre MMS, lo que se atribuye a que la acidez de los aluminosilicatos promueve la hidrogenación y el craqueo en HDS.

BIBLIOGRAFÍA

1. Shriver, D. y Atkins, P. 1999. *Inorganic chemistry*. Oxford University Press. Oxford.
2. Blanco, J. y Linarte, R. 1989. *Catálisis*. Tercera edición. Editoriales Trillas. México.
3. Gates, B.; Katzer, J. y Schuit, G. 1979. *Chemistry of catalytic processes*. McGraw-Hill. New York.
4. Lobos, P. 2003. Procesos catalíticos, sus fundamentos y aplicaciones. *III seminario de versatilidad y potenciales*. Área Catálisis, Universidad Nacional Francisco de Miranda, Falcón.
5. Fuentes, S. y Díaz, G. 1998. *Catalizadores ¿la piedra filosofal del siglo XX?*. Fondo Cultural Económico, S.A. México.
6. Ya, G. y Dreving, V. 1980. *Curso de química física*. Tomo II. Tercera Edición. Editorial Mir, Moscú.
7. CIED. 1997. Catálisis Metálica Teórica y Experimentos. *Curso metropolitano de postgrado*. INTEVEP-UCV, Caracas.
8. Zambrano, S. 1998. Síntesis y caracterización de heteropolimolibdatos tipo Anderson de metales de transición. Informe técnico. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
9. Droguett, S. 1983. *Elementos de catálisis heterogénea*. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington.
10. Castellán, G. 1998. *Fisicoquímica*. Addison Wesley, México.
11. Corma, A. y Kumar, D. 1998. *Materiales mesoporosos en catálisis*. Simposio Iberoamericano de Catálisis. Cartagena de Indias, Colombia.
12. Krstić, V. 2002. Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído. Memoria presentada para optar al grado de Doctora. Universidad de Cantabria. Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica.
13. Bond, G. 1987. *Heterogeneous catalysis: principles and applications*. Clarendon

Press. Oxford.

14. Rouquerol, F.; Rouquerol, J. y Sing, K. 1999. *Adsorption by powders and porous solids*. Academic Press. Londres.
15. Maron, S. y Prutton, C. 1984. *Fundamentos de fisicoquímica*. Ediciones Limusa, México.
16. Brunauer, S. 1943. *The adsorption of gases and vapor*. Princenton University.
17. Gregg, S. J. y Sing, K. S. 1982. *Adsorption, surface area and porosity*. Segunda edición. Academic Press, INC. Londres.
18. Gotardi, G. y Galli, E. 1985. *Natural zeolites*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, I.
19. Steiner, P. 2002. Kinetic and deactivation studies of hydrodesulfurization catalysts. Certificate of postgraduate studies, Ph. Sc. Department of Chemical Engineering, The Norwegian University of Science and Technology, Noruega.
20. Salager, J. 1986. *Refinación, petróleo II*. Universidad de los Andes, Mérida.
21. Claus, J.; Eric, T. y Topsoe, H. 1999. HDS, HDN, and HYD activities and temperatura programmed reduction of unsupported transition metal sulfide. *Catalysis Letters*, 63: 179-180.
22. Arthur, M.; De Beer, V. y Rob Van Veen, J. 1997. Working surface science model of CoMo hydrodesulfurization catalysts. *Science and Technology*, 15: 1592.
23. Startsev, A. 1995. The mechanism of HDS catalysis. *Catalysis Review Science*, 37: 3-27.
24. Ramos, B. 1998. Estudio de las propiedades de tiorresistencia de catalizadores de hidrogenación profunda de aromáticos. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
25. Barbosa, A. 1993. Caracterización fisicoquímica y ensayos catalíticos de los molibdatos de níquel, hierro y cobalto en la hidrodeshulfuración de tiofeno. Trabajo de postgrado, M. Sc. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
26. Ruete, F. 1997. Modelaje de agregados metálicos. Curso Metropolitano de

Catálisis Metálica. Laboratorio de Química Computacional, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.

27. Bonneviot, L; Beland, F; Daanumah, C y Kaliaguine, S. 1998. *Mesoporous Molecular Sieves*. Elsevier Science.
28. Corma, A.; Martínez, A.; Martínez-Soria, V. y Monton, J. B. 1995. Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM-41 aluminosilicate catalyst. *Journal of Catalysis*, 153: 25-31.
29. Tanev, P. y Pinnavaia, T. 1995. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *Science*, 267: 865-871.
30. Zhang, W.; Froba, M.; Wang, J.; Tanev, P.; Wong, J. y Pinnavaia, T. 1996. Mesoporous titanosilicate molecular sieves prepared at ambient temperature by electrostatic (S^+T , S^+XT^+) and neutral (S^0T^0) assembly pathways: a comparison of physical properties and catalytic activity for peroxide oxidations. *Journal American Chemical Society*, 118: 9164-9171.
31. Zhang, W.; Pauly, T. y Pinnavaia, T. 1997. Tailoring the framework and textural mesoporosity of HMS molecular sieves through an electrically neutral (S^0T^0) assembly pathway. *Chemistry of Materials*, 9: 2491-2498.
32. Pinnavaia, T. y Zhang, W. 1998. Catalytic properties of mesoporous molecular sieves prepared by neutral surfactant assembly. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 117: 23-35.
33. Beck, J.; Vartuli, J. y Roth, W. 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Nature*, 359: 710-713.
34. Zhang, W.; Wang, J.; Tanev, P. y Pinnavaia, T. 1996. Catalytic hydroxylation of benzene over transition-metal substituted hexagonal mesoporous silicas. *Journal of Chemical Society*, 14: 979.
35. Bohn, H.; McNeal, B. y O'Connor, G. 1993. *Química del suelo*. Limusa, S.A. México.
36. Bastardo, E. 1997. Synthesis and characterization of modified mesoporous molecular sieves. Certificate of postgraduate studies, Ph. Sc. Department of Chemistry, University of Cambridge, Corpus Christi.
37. Zepeda, T.; Pawelec, B.; Fierro, J.; Olivas, A.; Fuentes, S. y Halachev, T. 2008. Effect of Al and Ti content in HMS material on the catalytic activity of NiMo

and CoMo hydrotreating catalysts in the HDS of DBT. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111: 157–170.

38. Klimova, T.; Calderón, M. y Ramírez, J. 2003. Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General*, 240: 29–40.
39. Klimova, T.; Herrera, J.; Reyes, J. y Roquero, P. 2005. New hydrotreating NiMo catalysts supported on MCM-41 modified with phosphorus. *Microporous and mesoporous materials*, 83: 283-291.
40. Mokaya, R. 2002. Mesoporous materials, synthesis and properties. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 9: 371-375.
41. Gontier, S y Tuel, A. Synthesis and Charaterization of Ti-containing Mesoporous Silicas. 1996 .*Chemistry of Materials*, 8: 114.
42. He, J.; Xu, W.; Evans, D.; Duan, X. y Li, C. 2001. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44: 581-586.
43. Laha, S. y Kumar, R. 2002. *Microporous and Mesoporous Materials*, 53: 163-177.
44. Levine, I. 1991. *Fisicoquímica*. 4^{ta} edición. McGraw-Hill, Bogotá.
45. Carvajal, M. 2003. Efecto de la carburación y nitración de un catalizador 3-15% NiMo/Al₂O₃ en la hidrodeshulfuración del tiofeno. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.
46. Flores, Z. 2005. Estudio de catalizadores con base en molibdeno promovidos con cobalto soportados en tamices moleculares mesoporosos y su aplicación en la hidrodeshulfuración del tiofeno. Trabajo de grado Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná- Venezuela.
47. Perkin- Elmer Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. 1980.

APÉNDICE

Apéndice A. Lista de materiales, gases y reactivos utilizados para la realización del trabajo de grado.

Materiales	Gases	Reactivos
Pisetas	Hidrógeno (H ₂)	Dodecilamina (C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ , 98%)
Vidrios de reloj	Helio (He)	
Cilindros graduados	Argón (Ar)	Tetraetilortosilicato
Agitadores de vidrio y magnéticos	Aire	(Si(OC ₂ H ₅) ₄ , 98%)
Beakers	Nitrógeno (N ₂)	Isopropóxido de aluminio (Al(OC ₃ H ₇) ₃)
Kitasatos		Etanol (C ₂ H ₅ OH, 95%, 98%)
Embudos		Isopropanol (C ₃ H ₇ OH, 95%)
Espátulas		Nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O)
Papel de filtro		Heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O)
Termómetros		Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄ , 85%)
Cocinillas		Tiofeno (C ₄ H ₄ S, 99,9%)
Matraces erlenmeyer		Disulfuro de carbono (CS ₂)

Apéndice B. Cantidades de los soportes, sales de los metales y ácido fosfórico que se utilizarán en la síntesis de los catalizadores soportados.

Catalizador	Masa del soporte (g)	Masa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g)	Masa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	Volumen de H_3PO_4 (ml)
3-15-0% NiMoP/MMS	3	0,7527	0,5749	0
3-15-1% NiMoP/MMS	3	0,7527	0,5749	0,1
3-15-2% NiMoP/MMS	3	0,7527	0,5749	0,2
3-15-0% NiMoP/AlMMS40	3	0,7527	0,5749	0
3-15-1% NiMoP/AlMMS40	3	0,7527	0,5749	0,1
3-15-2% NiMoP/AlMMS40	3	0,7527	0,5749	0,2

Apéndice C. Imagen de la hoja de cálculo utilizada para los cálculos de actividad catalítica y porcentaje de conversión.

HOJA DE CALCULO PARA CATALIZADORES				DATOS DE LA CORRIDA CATALITICA			RESULTADOS			
LABORATORIO DE FISCOQUIMICA DE SUPERFICIES LAB 59.				TIEMPO (min)	Fraccion deTiopheno	Area de Tiopheno No C	oles de Tiofen No ConverT	% Conver	Conversion Mmol Th	Actividad conv./g cat x t
CONDICIONES DEL PROCESO				10	24,669	12185,4992	1,77E-02	75,3285037	0,75328504	0,25141139
				20	29,82	14729,8872	0,02133714	70,1776744	0,70177674	0,23422033
				30	35,406	17489,1478	0,02533365	64,5918595	0,6459186	0,21557749
				40	36,501	18030,034	0,02611707	63,4968958	0,63496896	0,21192301
NOMBRE DEL CATALIZADOR				50	40,741	20124,4244	0,02915059	59,2570363	0,59257036	0,19777234
NIMOP/AIMMS40 (0%P)				60	44,759	22109,1556	0,03202527	55,2391695	0,55239169	0,18436257
NOMENCLATURA DEL CATALIZADOR (SERIE)				70	44,703	22081,4939	0,03198521	55,2951676	0,55295168	0,18454947
NOMBRE DEL MÉTODO UTILIZADO				80	46,516	22977,0434	0,03328232	53,4822277	0,53482228	0,17849872
TEMPERATURA DEL PRETRATAMIENTO (°C)				90	47,692	23557,9403	0,03412369	52,3062666	0,52306267	0,17457391
GAS DE PRETRATAMIENTO				100	49,023	24215,4011	0,03507596	50,9753108	0,50975311	0,1701318
FLUJO DEL GAS PRETRATAMIENTO (ml/min)				110	49,764	24581,4254	0,03560611	50,2343353	0,50234335	0,16765877
TEMPERATURA DE RX (°C)				120	51,653	25514,5159	0,0369576	48,3453979	0,48345398	0,16135438
FLUJO Tiofeno/Hidrogeno (ml/min)				130	51,899	25636,03	0,0371336	48,0994061	0,48099406	0,16053337
PESO DEL CATALIZADOR (g)				140	53,447	26400,6801	0,03824112	46,5514574	0,46551457	0,15536704
PESO MOLECULAR DEL CATALIZADOR (g/mol)				150	55,517	27423,1773	0,0397221	44,4815259	0,44481526	0,14845858
SIMBOLO QUÍMICO DEL PRECURSOR				160	56,96	28135,9616	0,0407545	43,0385738	0,43038574	0,14364268
PESO MOLECULAR DEL PRECURSOR (g/mol)				170	54,646	26992,9382	0,03909894	45,3524971	0,45352497	0,15136547
RELACION ATÓMICA PRECURSO/CATALIZADOR										
PROCESAMIENTO DE DATOS										
CURVA DE CALIBRACION				m=	1,45E-06					
oles de Tiofeno=m[area reportada] +				b=	2,37E-06					
AREA TIOFENO INIC 1					49396					
MOLES INICIALES DE TIOFENO					7,15E-02					
ATOMOS DE PRECURSOR					1,4607E-04					

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

Título	ESTUDIO DE CATALIZADORES NiMo MODIFICADOS CON FÓSFORO SOPORTADOS SOBRE SILICATOS Y ALUMINOSILICATOS DEL TIPO MMS ACTIVOS EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Pablo Ramón Ramírez Narváez	CVLAC	17.214.713
	e-mail	prrn_86@hotmail.com
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Catalizadores, hidrodeshulfuración, fósforo, MMS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Sub área
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

Se prepararon silicatos y aluminosilicatos (relación Si/Al = 40) del tipo MMS, y fueron empleados como soporte en la síntesis de catalizadores con molibdeno (12% m/m) como fase activa, promovidos con níquel (3% m/m) y modificados con distintas proporciones de fósforo (0, 1 y 2% m/m). La difracción de rayos X mostró patrones característicos de los soportes de una sola reflexión, mostrando un colapso parcial de la estructura por la incorporación de aluminio. También, revelaron las señales de trióxido de molibdeno, óxido de níquel y pentóxido de fósforo, respectivamente en los diferentes catalizadores soportados. El análisis por MET mostró la estructura porosa de los soportes, y de manera no muy clara la presencia de las fases metálicas, mientras que en el análisis de área superficial por el método de BET se pudo observar altas áreas superficiales para los soportes, con una disminución en éstas una vez impregnadas las distintas fases sobre los soportes. Las isotermas de los materiales soportados sobre MMS fueron características del Tipo IV, mientras que los soportados sobre el aluminosilicato fueron del Tipo II, producto del colapso de la estructura porosa. Por medio de los espectros de energía fotoelectrónica de rayos X, se encontró que el promotor y la fase activa se encontraban en sus estados de oxidación más estables, pero se notó la ausencia del fósforo, lo que sugiere su migración hacia la matriz del poro. En general, todos los catalizadores fueron activos en la reacción de HDS de tiofeno, observándose claramente el efecto inhibitor del fósforo y la influencia del soporte utilizado.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Dr. Ernesto Bastardo-González	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	ernieluis@hotmail.com
	e-mail	
Dr. Félix Bravo	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
Dr. Oscar González	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2009	12	10
------	----	----

Lenguaje: spa _____

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS.doc	Application/word

Alcance:

Espacial: Universal (Opcional)

Temporal: Intemporal (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Licenciatura en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado

Área de Estudio:

Química

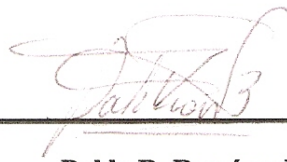
Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre.

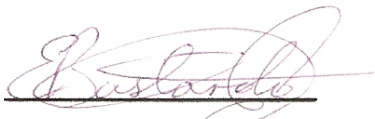
Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

Derechos:

Los autores garantizamos en forma permanente a la Universidad de Oriente el derecho de archivar y difundir, por cualquier medio, el contenido de este trabajo especial de grado. Esta difusión será con fines estrictamente científicos y educativos. Los autores nos reservamos los derechos de propiedad intelectual así como todos los derechos que pudieran derivarse de patentes industriales o comerciales.

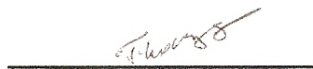


Pablo R. Ramírez N.



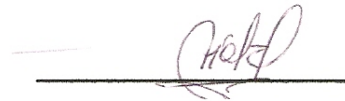
Dr. Ernesto Bastardo

Asesor Académico



Dr. Félix Bravo

Jurado Principal



Dr. Oscar González

Jurado Principal

