



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

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Mo-V
MODIFICADOS CON FÓSFORO SOPORTADOS EN TAMICES MOLECULARES
DEL TIPO MCM-41 Y MMS Y SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA
HIDRODESULFURACIÓN DEL TIOFENO
(Modalidad: Tesis de Grado)

CARLA MARÍA ABANTO RÍOS

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

CUMANÁ, 2016

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Mo-V
MODIFICADOS CON FÓSFORO SOPORTADOS EN TAMICES MOLECULARES
DEL TIPO MCM-41 Y MMS Y SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA
HIDRODESULFURACIÓN DEL TIOFENO

APROBADO POR:

Dr. Ernesto Bastardo
Asesor

Dr. Euclides Velasco
Jurado Principal

Prof. Fernando Mago
Jurado Principal

ÍNDICE

DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTO	v
LISTA DE TABLAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
RESUMEN	x
INTRODUCCIÓN	1
METODOLOGÍA	18
Síntesis De Los Catalizadores.....	18
Síntesis del soporte MCM-41 puro de óxido de silicio:	18
Síntesis del material MMS puro de óxido de silicio:.....	19
Síntesis de los catalizadores 3-10% V-Mo modificado con 1, 2 y 3% P soportados en MCM-41 y MMS	19
Caracterización Físicoquímica De Los Catalizadores	20
Difracción de rayos X (DRX).....	20
Medidas de área superficial (BET)	21
Microscopía electrónica de transmisión (MET)	23
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IRTF)	24
Determinación De La Actividad Catalítica.....	24
Pre-tratamiento.....	25
Reacción de hidrodesulfuración de tiofeno	25
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
Difracción de rayos X (DRX).....	26
Área superficial por el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	30
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IRTF)	39
Medidas de actividad catalítica.....	40
CONCLUSIONES	43
BIBLIOGRAFÍA	44
APÉNDICES	49

Apéndice A	49
Apéndice B	50
ANEXOS.....	51
HOJA DE METADATOS.....	54

DEDICATORIA

Este trabajo de investigación está dedicado a todas y cada una de esas personas que a lo largo de mi carrera pusieron un granito de arena para alcanzar mi meta. A:

Dios que me demuestra día a día que es fiel, y no me abandona a pesar de mis tropiezos.

Mi padre, Segundo Abanto, por todas sus enseñanzas que me ayudaron a ser la persona que soy hoy en día. De igual manera, a mi madre, María Ríos, por luchar a su manera por mí para que nada me lastime.

Mi abuela, Adelfa Morey por ser un ejemplo de perseverancia y no dejarse vencer por nada.

Mis primas, Rocío Ríos y Betzaida Ríos, por el apoyo que me brindaron en los momentos que más lo necesite.

Las personas que fueron los consejeros y amigos, aunque les hice salir canas verdes a algunos: Marcos Belmonte, María rojas, Elibeth Salazar, mencionarlos a todos me llevaría otra tesis ustedes saben quiénes son, los quiero.

Mis dos mejores amigas: Carol Figueroa y Gabriela Parejo, por escucharme, brindarme su amistad, su apoyo incondicional y quererme tal cual como soy.

Todos muchísimas gracias.

AGRADECIMIENTO

A:

Dr. Ernesto Bastardo por aceptarme en su laboratorio y apoyarme con este Trabajo de Grado.

Departamento de Química de la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, por ofrecer sus instalaciones para realizar este proyecto.

Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas “SusanTai” (IIBCA), por su apoyo en la realización de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IRTF) y de manera muy especial alTSU José Luís Prin por su ayuda en la realización del análisis por microscopia electrónica de transmisión (MET).

Instituto Venezolano de Investigación Científica (IVIC), por su aporte al realizar las medidas de área superficial (BET), especialmente al licenciado Franklin Mendez, por la realización del análisis de Hidrodesulfuración (HDS) del tiofeno.

Laboratorio Geológico de la refinería “El Chaure”, PDVSA-PLC, por facilitar el equipo e instalaciones necesarias para el análisis por difracción de rayos X (DRX).

Todos aquellos profesores que me desearon el mejor futuro y me ayudaron a realizar este sueño.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Algunos tipos de compuestos de azufre presentes en el petróleo.	13
Tabla 2. Áreas superficiales de los catalizadores y soportes sintetizados.	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Perfil energético en una reacción catalizada y no catalizada.	1
Figura 2. Estructuras de los miembros de la familia M41S (15).	6
Figura 3. Estructura tetraédrica del SiO ₂ y el arreglo hexagonal de poros del MCM-41 (20).	7
Figura 4. Mecanismo de formación propuesto para los MMS (25).	8
Figura 5. Torre de destilación y los diferentes derivados (31).	10
Figura 6. Mecanismos de reacción propuestos para la HDS de tiofeno.	14
Figura 7. Sitios activos presentes en la superficie de un catalizador de HDS (Vacante aniónica).	15
Figura 8. Tipos de isotermas de adsorción.	21
Figura 9. Adsorción sobre superficies en: (a) monocapas y, (b) multicapas.	22
Figura 10. Patrón de difracción de rayos X del material MMS puro de óxido de silicio.	26
Figura 11. Patrón de difracción de rayos X del material MCM-41 puro de óxido de silicio.	27
Figura 12. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores 3-10% VMoP _(x) /MMS modificados (a) 1% m/m (b) 2% m/m y (c) 3% m/m de P.	28
Figura 13. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores 3-10% VMoP _(x) /MCM-41 modificados (a) 1% m/m (b) 2% m/m y (c) 3% m/m de P.	29
Figura 14. Isoterma de adsorción del material MCM-41.	30
Figura 15. Isoterma de adsorción del catalizador MCM-41 1%P.	31
Figura 16. Isoterma de adsorción del catalizador MCM-41 2%P.	31
Figura 17. Isoterma de adsorción del catalizador MCM-41 3%P.	32
Figura 18. Isoterma de adsorción del material MMS.	32
Figura 19. Isoterma de adsorción del catalizador MMS 1%P.	33

Figura 20. Isoterma de adsorción del catalizador MMS 2%P.	33
Figura 21. Isoterma de adsorción del catalizador MMS 3%P.	34
Figura 22. Micrografía por MET del catalizador MCM-41.	35
Figura 23. Micrografía por MET de los catalizadores: (a)VMoP ₍₁₎ /MCM-41 (b)VMoP ₍₂₎ /MCM-41 y (c)VMoP ₍₃₎ /MCM-41.	36
Figura 24. Micrografía por MET del soporte MMS.	37
Figura 25. Micrografía por MET de los catalizadores: (a)VMoP ₍₁₎ /MMS (b)VMoP ₍₂₎ /MMS y (c)VMoP ₍₃₎ /MMS.	38
Figura 26. Espectros de IRTF de los materiales (a) 3%, (b) 2% y (c) 1% de P soportado sobre MMS.	39
Figura 27. Espectros de IRTF de los materiales (a) 3%, (b) 2% y (c) 1% de P soportado sobre MCM-41.	40
Figura 28. Curvas de porcentaje de conversión en función del tiempo para la reacción de HDS de tiofeno para los materiales (a) 3%, (b)2 % y (c) 1% de P soportado sobre MMS.	41
Figura 29. Curvas de porcentaje de conversión en función del tiempo para la reacción de HDS de tiofeno para los materiales (a) 3%, (b)2 % y (c) 1% de P soportado sobre MCM-41.	42

LISTA DE ABREVIATURAS

HT	Hidrotratamiento
MCM	<i>MobilCrystalMaterials</i>
MMS	<i>MesoporousMaterialsSieves</i>
ADS	Agente Director de Síntesis
HDS	Hidrodeshulfuración
DRX	Difracción de Rayos X
BET	Brunaie-Emmett-Teller
MET	Microscopia Electrónica de Transmisión
IRTF	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

RESUMEN

Se prepararon materiales mesoporosos puros de óxido de silicio MMS y MCM-41, que fueron utilizados como soportes en la síntesis de catalizadores, con molibdeno como fase activa y promovidos con vanadio (en una proporción 10-3%, respectivamente) usando el método de impregnación incipiente sucesiva. Estos catalizadores fueron sometidos a un pretratamiento de sulfuración e inmediatamente usados en la reacción de HDS de tiofeno. La caracterización por medio de difracción de rayos X mostró patrones característicos de estos materiales, con un colapso parcial de la estructura. Mediante análisis de área superficial por el modelo de Brunauer-Emmett-Teller se pudo observar una disminución considerable en las áreas, una vez impregnados los metales sobre los soportes. Las isothermas mostradas por los catalizadores fueron de tipo IV. Los espectros infrarrojos mostraron las bandas características de los soportes utilizados con disminución en la intensidad de estas bandas conforme aumentaba en los catalizadores el porcentaje de fósforo. Todos los catalizadores fueron activos para la reacción de HDS, siendo los catalizadores soportados en MMS los que presentaron mayor porcentaje de conversión de tiofeno.

INTRODUCCIÓN

Catálisis

La catálisis es un fenómeno químico que trata el aumento de la rapidez de una reacción por medio del uso de un catalizador. Un catalizador es una sustancia que aumenta la rapidez de una reacción, sin alterar su estequiometría (1). 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 (2).

A menudo, solo una pequeña cantidad de catalizador genera un cambio considerable en la rapidez de reacción. Es importante resaltar que, sin catalizador, algunas reacciones son extremadamente lentas o simplemente no ocurren. Los catalizadores tienen la capacidad de generar rutas nuevas de reacción, que en su ausencia serían hasta prácticamente imposible. A pesar de que el comportamiento de los catalizadores es complejo y variado, todos tienen la función de proporcionar un camino alternativo para la reacción que requiere un nivel de activación menor, es decir, éstos disminuyen la barrera de energía potencial que los reactantes tienen que superar para formar los productos(3) (figura 1).



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

Es evidente que la energía de activación para una reacción catalizada debe ser menor que para una en ausencia de catalizador. La catálisis o fenómeno catalítico se puede

clasificar de acuerdo con la naturaleza física y química de la sustancia catalítica. Algunos autores la clasifican en dos categorías: *catálisis homogénea* y *catálisis heterogénea*. La catálisis homogénea se lleva a cabo en una sola fase, por ejemplo, reacciones gaseosas o en disoluciones; en este tipo de catálisis la rapidez de las reacciones es generalmente elevada, los venenos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fáciles, por la posibilidad de aislar especies intermediarias (4). Con este tipo de catálisis, se obtienen productos farmacéuticos, cosméticos y químicos. Los catalizadores son muy costosos y su implementación en la industria es menos accesible (5). Se dice que los catalizadores homogéneos intervienen en el 20% de las reacciones catalíticas comerciales a nivel mundial. Un proceso catalítico es heterogéneo cuando el catalizador y el sustrato están en dos fases distintas. En este caso la reacción se produce en la superficie de separación de las dos fases. Entre éstas, la más frecuente e importante es aquella donde el catalizador es sólido y el sustrato es líquido o gaseoso (6). Tiene la ventaja que es muy fácil separar el catalizador de los productos, además de ser un proceso económico en cuanto a fabricación del catalizador. Sin embargo, se necesitan mayores temperaturas y presiones de reacción, y no siempre es tan selectiva, puesto que también se forman productos secundarios no deseables (4). Este tipo de catálisis es la de mayor interés y aplicación, ya que abarca el restante 80% de las reacciones catalíticas comerciales a nivel mundial.

Los catalizadores heterogéneos pueden ser descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor. La fase activa, como su nombre lo indica, es la responsable de la actividad catalítica. Esta fase puede ser una sola especie química o un conjunto de ellas. Sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas (7). 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 estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas (8,9). El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa, y que permite optimizar sus propiedades

catalíticas. El soporte puede ser poroso y, por lo tanto, presentar un área superficial elevada por gramo. Entre los soportes más utilizados se encuentran sílice, carbón activado, zeolitas y alúmina. El promotor es aquella sustancia que, incorporada a la fase activa en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Algunos de los metales que actúan como promotores son los metales nobles (por ejemplo platino, paladio, rodio, entre otros), pero debido a que tienen un costo muy elevado, han sido reemplazados por metales como níquel, cobalto y hierro (7). 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 electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre sustratos y catalizador (9).

Los catalizadores heterogéneos se pueden preparar con solo seguir los pasos necesarios para producir una sustancia de gran pureza, pero solo la composición química no es criterio suficiente para determinar la calidad de un catalizador sólido, ya que su estado físico es de gran importancia para la actividad catalítica. Entre los métodos comúnmente utilizados en la preparación de catalizadores se tienen:

1. El *mezclado*, en el que los componentes del catalizador son homogenizados como polvos, sólidos húmedos o más frecuentemente como una solución de una sal metálica suspendida en un soporte. En este caso, la solución es atraída hacia el interior del sólido por fuerzas capilares. Después del filtrado, el polvo es secado y luego se moldea para darle su forma final, que puede ser cilíndrica, granulada, tabletas o pellets (10).

2. El *método de precipitación y coprecipitación*, en el cual se deposita el agente activo sobre el soporte a partir de una solución. En primer lugar, se prepara una solución del componente activo y el promotor (si los hay) y se le agrega el soporte para formar una suspensión. A continuación, se modifican algunas de las condiciones; como el pH

para provocar la precipitación del agente activo sobre el soporte (9).

3. El *método de precipitación-formación de gel*, en el que se hace aparecer, bajo la forma de una fase sólida, al elemento deseado, a partir de una solución de una de sus sales y por adición de un agente de precipitación. Dependiendo de las características del producto de reacción, carácter lífobo olífilo, se formará un verdadero precipitado o una estructura tipo gel(10).

4. *Fusión térmica*, que consiste, como su nombre lo indica, en la fusión de los componentes del catalizador (incluyendo promotores) en un horno a una temperatura aproximada de 1600 °C. Seguidamente, se enfría y la mezcla sólida se pulveriza para darle el tamaño de partícula deseado. En esta etapa, el catalizador tiene una porosidad muy baja que se incrementa de manera significativa por la reducción que ocurre en el reactor (10).

5. El *método de impregnación*, el cual consiste en poner en contacto al soporte con una solución de un compuesto o sal que, por medio de tratamiento térmico, se descompone dando lugar, finalmente, a los compuestos deseados. Las técnicas de operación y su aplicabilidad dependerán, principalmente, de la afinidad que exista entre el soporte y las sales precursoras, es decir, si existe o no adsorción y en qué medida. Una vez determinada esta afinidad se escoge la forma de impregnación: con o sin exceso de solución, impregnación incipiente, sucesiva, incipiente-sucesiva, en fase de vapor, u otros. La escogencia de cualquiera de estos procesos dependerá, en gran medida, del tipo de proceso y condiciones en que se va a utilizar el catalizador (10).

De acuerdo con el número de partículas metálicas diferentes que se encuentran sobre el soporte, los catalizadores se clasifican en: monometálicos, bimetálicos y multimetálicos. Se ha comprobado que, generalmente, a medida que aumenta el número de metales diferentes sobre el soporte como centros activos el catalizador se hace superior en estabilidad, selectividad y actividad (9, 10, 11).

Una aplicación no convencional de los catalizadores heterogéneos de data reciente es el control de la contaminación ambiental. Es del conocimiento de todos que la economía y el futuro de muchos países, entre los que se destaca Venezuela, dependen en gran parte del desarrollo de su industria petrolera, para lo cual, entre otros puntos, está la necesidad de preparar catalizadores activos, selectivos y económicos para disminuir el contenido de contaminantes en el procesamiento de destilados livianos como gasolina, diesel y gasoil. Algunos de los procesos de refinación que se utilizan en la industria petrolera, como el hidrotratamiento (HT), logran un control indirecto de los contaminantes potenciales presentes en combustibles y lubricantes. Este no fue el objetivo original de la aplicación de tales procesos, sino la necesidad de proteger otros catalizadores muy sensibles a los contaminantes en fase más avanzadas de refinación. Hoy en día, ambos objetivos son igualmente importantes, y la contaminación creciente por los crudos que deben ser refinados exige procesos más estrictos en materia ambiental (12).

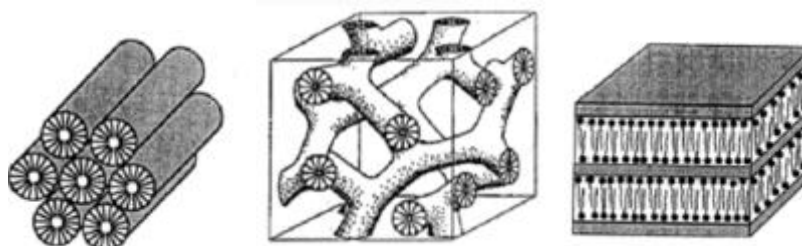
Materiales porosos

Los materiales porosos son sólidos que poseen poros, cavidades o canales que permiten la entrada, o no, de moléculas, dependiendo de su tamaño y volumen, es por ello que también se les conoce como tamices moleculares. La clasificación más sencilla puede hacerse a partir del diámetro de sus poros; los sólidos microporosos poseen un diámetro menor a 2nm, los mesoporosos poseen un diámetro entre 2 y 50nm y los macroporosos poseen diámetros superiores a 50nm (13). Los materiales mesoporosos han sido estudiados ampliamente desde principio de los años 1990, y estos pueden ser utilizados en diversas reacciones de catálisis (1).

Materiales mesoporosos

En 1992 se reportó, por investigadores de la *MobilOilComporation*, la síntesis de una nueva familia de materiales mesoporosos silicatos/aluminosilicatos llamada M41S(*MaterialsSieves*). Esta familia cuenta con tres miembros: MCM-41 (*Mobil CristalMaterials*), que es el miembro m: iado, presenta un arreglo hexagonal con seis poros vecinos rodeando a cada poro, y patrones de difracción de cuatro a siete

reflexiones. El MCM-48, presenta una estructura cúbica, y en su patrón de difracción se observan ocho reflexiones, mientras que el MCM-50 presenta una mesofase laminar térmicamente inestable. La estructura de estos materiales pueden verse en la figura 2(14).



MCM-41

MCM-48

MCM-50

Figura 2. Estructuras de los miembros de la familia M41S (15).

Las áreas superficiales sumamente altas ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) y el tamaño de poro finamente preciso, son algunas de las propiedades deseables que han hecho que se enfoque gran atención a tales materiales. La utilidad de estos materiales (en particular MCM-41 y MCM-48) se manifiesta en sus mesoestructuras que permiten el acceso de las moléculas a las superficies interiores y cavidades que refuerzan su actividad catalítica y su capacidad adsorbente (15).

En la síntesis de MCM-41, las micelas del surfactante orgánico se usan como agentes directores de síntesis (ADS), alrededor de las cuales se organizan las especies inorgánicas, normalmente silicatos presentes en la mezcla reaccionante. Al extraer el componente orgánico queda el sólido inorgánico con un arreglo hexagonal de poros cuyas paredes están formadas por tetraedros de óxido de silicio como se puede apreciar en la figura 3 (16-20).

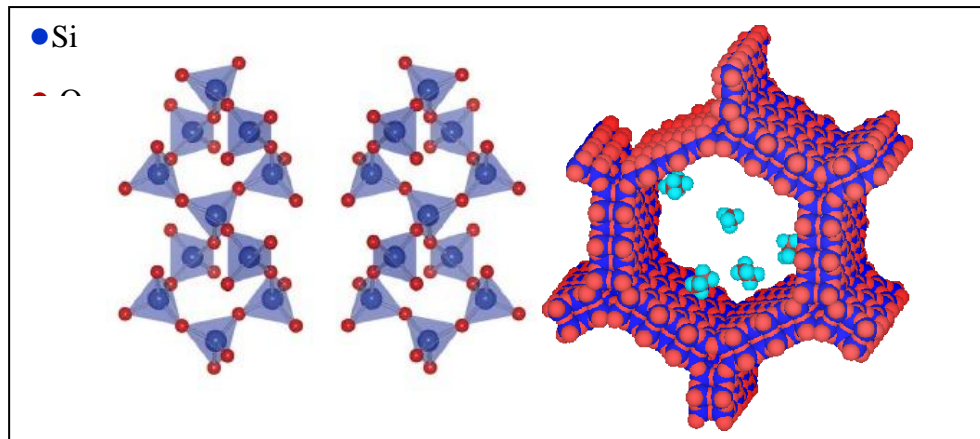


Figura 3. Estructura tetraédrica del SiO_2 y el arreglo hexagonal de poros del MCM-41 (20).

Posterior a la síntesis de la familia mesoporosa M41S, en 1995 se reportó la síntesis de nuevos tamices moleculares mesoporosos denominados HMS o MMS, que presentan una estructura conocida como “hoyos de gusanos” (21). Este tipo de materiales son preparados por un automontaje neutro, representado como (S^0T^0) , entre una amina primaria neutra (ADS) y una fuente inorgánica neutra, tetraetilortosilicato (TEOS), y está basado en interacciones débiles del tipo puente de hidrógeno. Se caracterizan por ser materiales altamente desordenados, además de poseer una mesoporosidad extra-estructural, que son espacios abiertos entre agregados de partículas (22,23). Estos espacios entre los agregados son aproximadamente, en tamaño, el doble del diámetro de los poros estructurales y representan una ventaja para dichos materiales. Se ha propuesto que estos espacios permiten una mejor difusión de los sustratos hacia los sitios activos de estos materiales, con iones metálicos en sus estructuras (24).

En la preparación de los materiales MMS, el ADS se disuelve en una mezcla agua-etanol. El etanol se usa como co-solvente para aumentar la solubilidad de la amina en agua, debido a que estas son poco solubles en agua (25).

Como se puede observar en la figura 4, la especie que interacciona, y cubre las micelas,

es aquella que proviene de la hidrólisis de la fuente inorgánica, la cual, seguidamente, se polimeriza alrededor de la micelas atraída por fuerzas iónicas (puentes de hidrógeno) entre el par de electrones del surfactante y el hidrógeno del grupo silanol, de la fuente inorgánica.

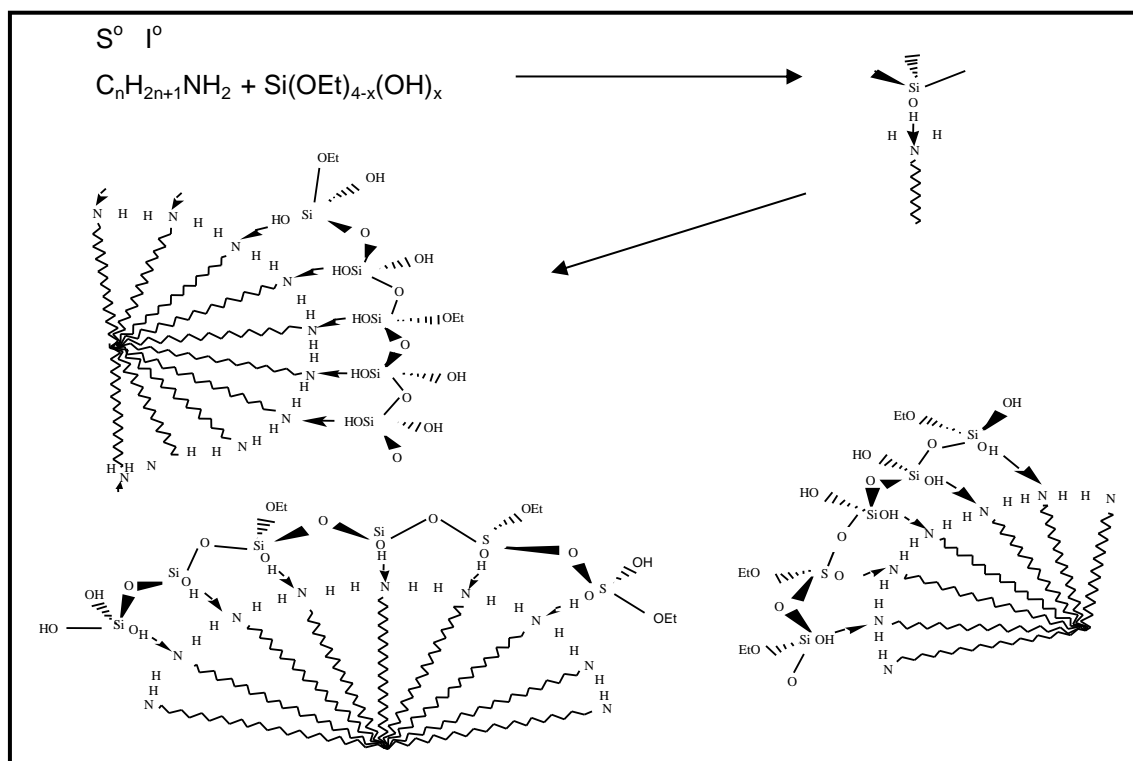


Figura 4. Mecanismo de formación propuesto para los MMS (25).

Evidencia de la débil interacción entre la amina primaria y la fuente inorgánica es el hecho que el surfactante puede ser removido fácilmente de los poros por extracciones con etanol (25).

Los materiales puros de óxido de silicio son químicamente inertes, lo que limita su aplicación como catalizador por sí solo (26). Por lo tanto, surge la necesidad de generar sitios activos incorporando, o impregnando, metales en su estructura porosa, con la finalidad de conferirle una actividad catalítica específica (27).

Procesos de hidrotratamiento

La palabra petróleo (aceite de piedra) es una mezcla en la que coeisten diversos compuestos en fases distintas, encontrándose en forma natural en depósitos de rocas sedimentarias. La mayor parte de ellos contiene una gran variedad de hidrocarburos (saturados e insaturados), desde gases ligeros hasta residuos que no pueden ser destilados ni siquiera a vacío, aparte existen contaminantes como azufre (desde trazas hasta 8%), el cual constituye un importante heteroátomo presente en crudo y arenas bituminosas; nitrógeno (desde trazas hasta 6%), presente en los esquistos bituminosos, distribuidos en dos grandes grupos, los compuestos con propiedades o carácter básicos y compuestos no básicos; oxígeno (desde trazas hasta 1,8%) en forma de compuestos fenólicos, es el principal heteroátomo en los hidrocarburos provenientes del carbón y en los residuos en forma de furanos y ácidos carboxílicos. Sin embargo, este elemento no se encuentra en cantidades significativas en el petróleo, y metales pesados como: plomo, vanadio y níquel, que se encuentran en forma de estructuras porfirínica y no porfirínica, fundamentalmente concentrados en la fracción asfáltica de los crudos (28).

Los crudos venezolanos dan una extensa serie de derivados: gasolinas, naftas, querosén, combustibles pesados, combustibles diesel y gasóleo, lubricantes, asfaltos, turbo fuel, parafinas, gas de refinería, coque, azufre y ciertos metales, como níquel y vanadio que se encuentran en los crudos pesados y extrapesados (figura 5) (29).

Sin embargo, muchos de los elementos y/o compuestos presentes en las diversas fracciones del crudo representan un serio problema para nuestro planeta y el ser humano, puestos que estos son una fuente de contaminación (30). Las concentraciones relativamente altas de azufre y nitrógeno en los hidrocarburos provenientes del carbón (*coaloil*), esquistos bituminosos (*shaleoil*) y residuos, obliga a las empresas refinadoras a utilizar catalizadores eficientes y resistentes que permitan la eliminación de estos heteroátomos.

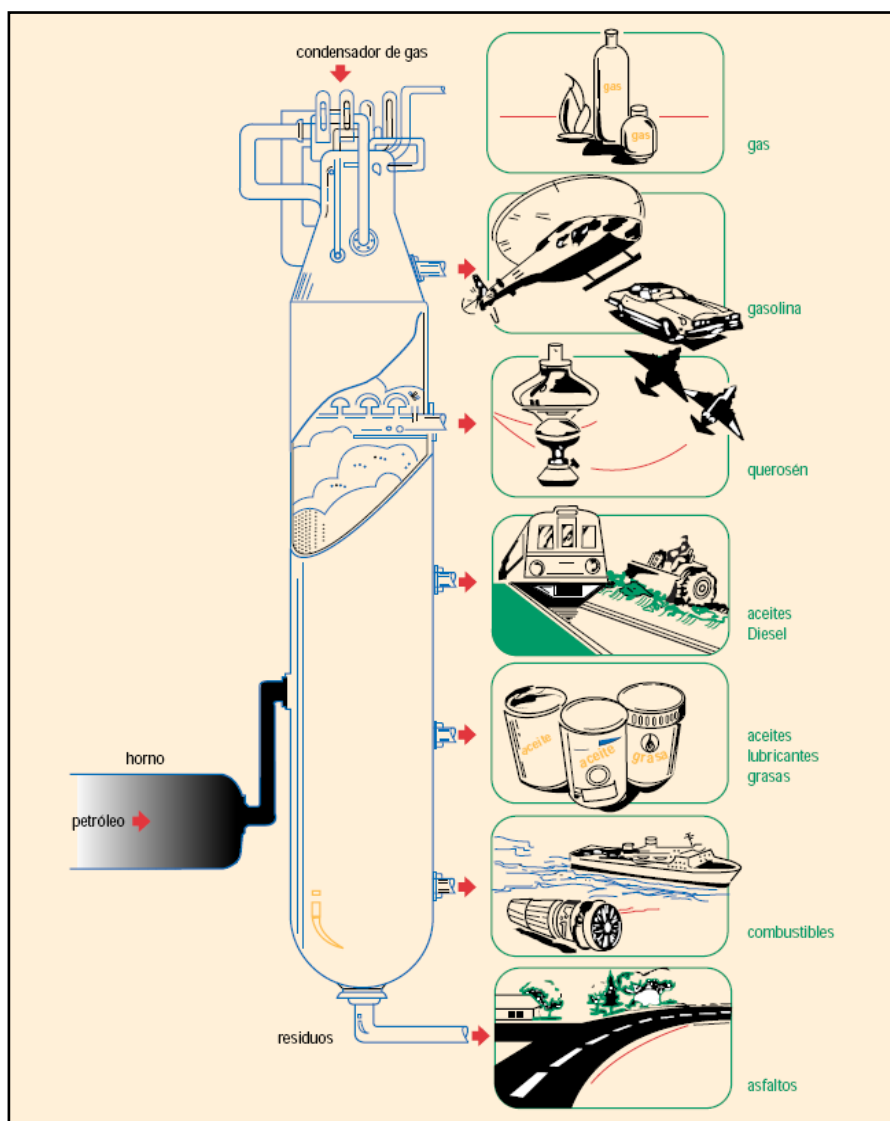


Figura 5. Torre de destilación y los diferentes derivados (31).

En efecto, las emisiones de óxidos de azufre (SO_x) y de nitrógeno (NO_x) tienden a reducir la capa de ozono, originan lluvia ácida y corroen los equipos en los que son empleados, mientras que los hidrocarburos aromáticos son precursores de compuestos carbonáceos, los cuales se consideran cancerígenos e irritantes, debido a que promueven la formación de ozono a nivel terrestre (31). Por consiguiente, el mercado mundial de hidrocarburos apunta hacia la comercialización de combustibles “ecológicos”, es decir, libres de contaminantes. Por esta razón, en centros de investigación de varios países se

vienen desarrollando nuevas tecnologías en materia de procesos y catalizadores mucho más activos y selectivos que aquellos existentes en el mercado, con el fin de cumplir con las futuras regulaciones ambientales (31,32).

La eliminación de heteroátomos se puede realizar mediante dos procesos industriales generales:

a. La separación física de los componentes de las cargas, donde estos elementos se encuentran concentrados (desasfaltación y destilación).

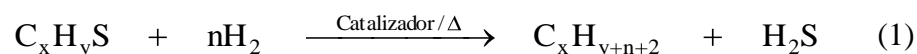
b. La separación química, donde la eliminación se lleva a cabo industrialmente en las primeras fases de refinación de crudos durante el proceso dehidrotratamiento (32), el cual consiste en hacer reaccionar los componentes del crudo con H_2 bajo condiciones de alta presión (30-100 atm) y temperatura (300-450 °C) en presencia de catalizadores para convertir selectivamente los heterocompuestos, como por ejemplo los sulfurados y nitrogenados e hidrocarburos y sulfuro de hidrógeno y amoníaco, respectivamente (33).

El término hidrotratamiento se usa comúnmente para referirse a la eliminación de heteroátomos (S, N, y O) y metales (V, Pb, entre otros) de las diferentes fracciones de petróleo durante la refinación, sin alterar mucho el intervalo de ebullición de la alimentación. Esto involucra una cierta variedad de procesos catalíticos de hidrogenación, en los cuales son saturados hidrocarburos insaturados, puesto que, como concepto clásico, se tiene que el hidrotratamiento es la remoción del heteroátomo de la molécula que lo contiene (34). La hidroconversión comprende dos grandes grupos de procesos; el primero de ellos corresponde a la purificación y el segundo al hidrotratamiento. La purificación consta fundamentalmente de dos etapas: la hidrogenación de los compuestos olefínicos y aromáticos policíclicos de las fracciones destiladas del petróleo y la hidrogenólisis de moléculas orgánicas que contiene enlaces C-S, C-N, y C-M (M = metal). Esta última consiste en la ruptura del enlace que contiene el heteroátomo. El conjunto de reacciones complejas que designa el hidrotratamiento,

comprende los procesos de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesaromatización (HDA), hidrogenación de compuestos insaturados (HDI) y reacciones de ruptura catalítica o hidrocrqueo (HCK). Todos estos procesos son competitivos, y ocurren de manera simultánea (35). De estos procesos, el de mayor interés para este trabajo es el de hidrodesulfuración.

Hidrodesulfuración

En esta reacción catalítica los compuestos orgánicos sulfurados son transformados en hidrocarburos y sulfuros de hidrógeno, de acuerdo con el siguiente esquema general (34):



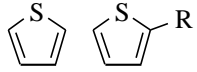
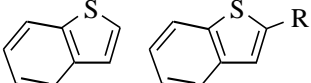
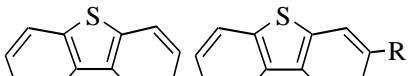
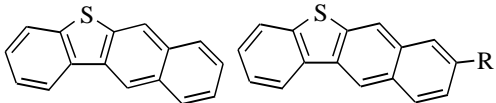
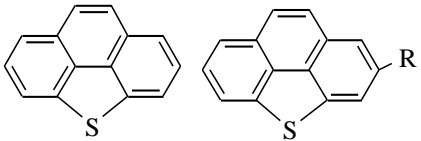
La mayoría de estas reacciones se caracterizan por ser exotérmicas con calores de reacción en el orden de 41,9 a 83,7 kJ/mol de hidrógeno consumido. Este procedimiento químico para remover azufre se lleva a cabo con varios objetivos, destacándose:

- a. El pretratamiento de la alimentación del reformado catalítico para prevenir el envenenamiento con azufre de los catalizadores que contienen platino.
- b. El tratamiento de la gasolina formada en craqueo catalítico para facilitar el endulzamiento y estabilizar los productos. Por medio de este, se obtienen productos que incluyen el diesel, combustibles de aviones y aceite de calefacción.

De acuerdo con la naturaleza del crudo, el azufre puede encontrarse formando diferentes estructuras y distribuciones, presentando además reactividades que dependen directamente de la complejidad de la molécula a desulfurar. La dificultad de este tipo de reacciones se debe al carácter refractario de las moléculas presentes, ya que son más complejas y, por lo tanto, menos reactivas (34). En la tabla 1 se resumen algunos de

estos compuestos sulfurados.

Tabla 1. Algunos tipos de compuestos de azufre presentes en el petróleo.

Tipos de compuestos	Estructuras	Reactividad
Tioles (mercaptanos)	R-SH	
Disulfuros	R-S-S-R'	
Sulfuros	R-S-R'	
Tiofeno		
Benzotiofeno		
Dibenzotiofeno		
Benzonaftotiofeno		
Benzo[def]dibenzotiofeno		

Reactividad en HDS

Durante la reacción de hidrodesulfuración de tioles, sulfuros, disulfuros, tiofeno (y sus derivados), las condiciones del medio son altamente reductoras por efectuarse, generalmente, a altas presiones parciales de hidrógeno. Esto indica que durante la reacción de HDS, el hidrógeno está presente en cantidades mayores a las estequiométricamente necesarias para efectuarse la eliminación del azufre y la posterior hidrogenación total de los hidrocarburos formados, no constituyendo en consecuencia una limitación termodinámica para todo el rango de temperaturas a las cuales se efectúa el hidrotreatmento (34,35).

A pesar de ser numerosos los estudios realizados sobre la hidrodesulfuración de

compuestos cíclicos como el tiofeno, no se tiene hoy en día una clara idea acerca del verdadero mecanismo de HDS. En general, se han propuesto diversas vías para explicar los productos obtenidos durante la reacción, los cuales se observan en la figura 6. Una de ellas propone que la hidrogenólisis del enlace C-S (para dar lugar al 1,3 butadieno) es un paso previo a la hidrogenación para la formación de butano y la eliminación del azufre en forma de H_2S . 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 hidrosulfuración 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 (38).

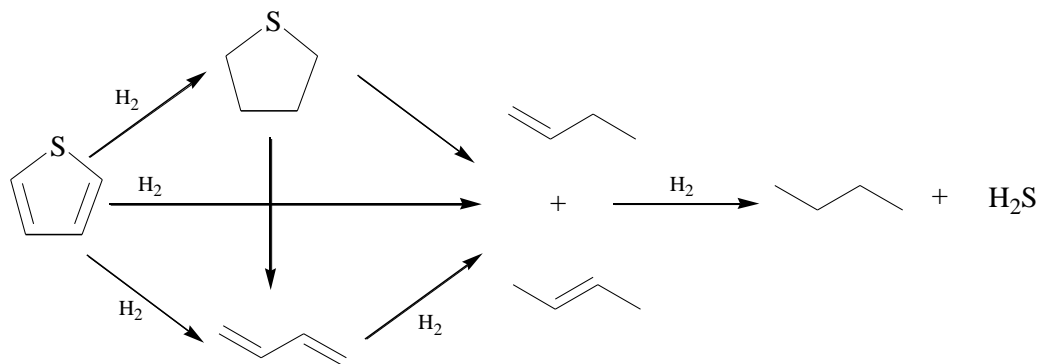


Figura 6. Mecanismos de reacción propuestos para la HDS de tiofeno.

Para explicar esta distribución de productos durante las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, así como el efecto desactivante, 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 7).

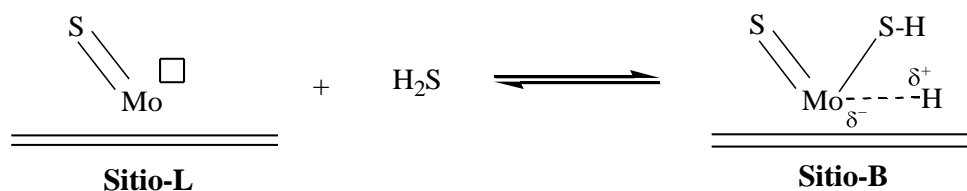


Figura 7. Sitios activos presentes en la superficie de un catalizador de HDS (□ Vacante aniónica).

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 (36). Desafortunadamente, el rol atribuido a cada sitio depende de la interpretación que cada autor realice.

Los catalizadores para hidrodesulfuración, por lo general, se presentan en forma de sulfuros de metales de transición, preparados por impregnación de soluciones de sales metálicas sobre un soporte sólido (generalmente oxídico). Como soporte se utiliza normalmente alúmina, pero también se ha empleado sílice, carbón activado, óxido de zirconio, titania, y más recientemente zeolitas y aluminosilicatos. Estos catalizadores son preparados con un porcentaje de 10 al 20% de un metal del grupo 6 (Mo o W). Posteriormente, se agregan menores cantidades (3 a 5%) de un metal del grupo 8 (Co, Ni o Fe) (2).

El catalizador comercial utilizado en los procesos de hidrodesulfuración es una combinación de Mo o W con Ni o Co, soportado usualmente sobre alúmina. Diferentes combinaciones de estos elementos se hacen para diferentes categorías de reacción. En general, para hidrotratamientos los catalizadores de Mo-Co son principalmente usados para la hidrodesulfuración; los de Mo-Ni tienen buenas propiedades catalíticas para la hidrodesnitrogenación y saturación de aromáticos, mientras que los sistemas de W-Ni han sido menos estudiados, pues se supone que las propiedades de estos catalizadores son similares a las propiedades de sus análogos de Mo (39).

Estos catalizadores, antes de ser utilizados en reacciones de HDS, son sometidos a un pretratamiento químico y físico, con la finalidad de promover la formación de la fase activa y su consecuente reducción. La activación es una de las etapas más importantes en la preparación de un buen catalizador. Ésta puede obtenerse mediante diferentes vías, tales como:

1. Reducción con hidrógeno, en donde la fase activa precursora de los catalizadores es activada antes de la reacción por medio de un tratamiento reductor que genera sitios activos por pérdida de oxígeno y, dependiendo de la temperatura y el tiempo de reducción, pueden presentarse especies con diferentes estados de oxidación más bajos, los cuales involucran las formas más activas. La rapidez de reducción es afectada por parámetros experimentales como tamaño de muestra, contenido de agua en la atmósfera reductora, temperatura de precalcínación y rapidez de calentamiento (40).

2. Sulfuración y 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. Cada uno de estos tipos de pretratamiento ha sido usado por distintos autores, siendo más corriente el uso de un flujo aproximado de 10% de H_2S a temperaturas entre 300 y 500 °C (41).

Propósito del trabajo

El mercado mundial de hidrocarburos apunta hacia la comercialización de combustibles “ecológicos”, es decir, libres de contaminantes. Por esta razón, se vienen desarrollando nuevas tecnologías en materia de procesos y catalizadores mucho más activos y selectivos que aquellos existentes en el mercado, con el fin de cumplir con las futuras regulaciones ambientales. El principal interés en este trabajo es evaluar la actividad catalítica en reacciones de HDS, que presentan los catalizadores 10-3% Mo-V, modificados con P en la relación 1, 2 y 3% m/m soportados en MCM-41 y MMS teniendo en cuenta las propiedades que presentan estos materiales mesoporosos.

METODOLOGÍA

Síntesis De Los Catalizadores

La síntesis de los catalizadores estuvo dividida en dos partes: la primera involucró la preparación de los soportes puros de silicio (MCM-41 y MMS), la segunda parte concernió la incorporación de las distintas fases responsables de la actividad del catalizador, mediante el método de impregnación incipiente sucesiva de las sales de vanadio, molibdeno y fósforo.

Síntesis del soporte MCM-41 puro de óxido de silicio:

En un beaker de 500 ml se preparó una solución mezclando 100 ml de agua desionizada y 16 g de hidróxido de sodio, hasta dilución total. Luego, se añadieron 12 g de sílice, lentamente y bajo agitación magnética constante a 60 °C. Seguidamente, se dejó que la mezcla se enfriara hasta temperatura ambiente. En otro beaker se colocaron 150 ml de agua desionizada y se adicionaron 15 ml de hidróxido de tetrametilamonio ($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$) al 25% con agitación magnética constante. Después, muy lentamente, se agregaron 16,70 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$), hasta obtenerse una solución clara, y se dejó agitando por media hora a 60 °C. Una vez que el ADS estuvo totalmente disuelto, se le añadió la solución fría de NaOH/SiO_2 , poco a poco, bajo agitación magnética. Se ajustó el pH de la mezcla a 9,5 con la adición de ácido sulfúrico diluido, y se dejó agitando durante 2 horas. Transcurrido este tiempo se colocó el gel obtenido en añejamiento por 24 horas. Posteriormente, el sólido se filtró al vacío, se lavó con cuatro porciones de agua destilada de 100 ml cada uno y se secó en una estufa a 70 °C durante toda la noche. Finalmente, el sólido se calcinó en una mufla a 550 °C por 8 horas. De esta manera, se obtuvo el material MCM-41 puro de óxido de silicio que se utilizó como soporte (42,43).

Síntesis del material MMS puro de óxido de silicio:

Se pesaron 9,80 g del surfactante hexadecilamina y se disolvieron en 200 ml de una mezcla agua desionizada–etanol absoluto a una relación en volumen 1:4, manteniendo agitación magnética constante hasta obtener una solución transparente. Posteriormente, se añadió 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 cuatro porciones de etanol de 50 ml cada una. El sólido se dejó secar en una campana a temperatura ambiente durante toda una noche y luego se calcinó a 600°C por 8 horas. Así se obtuvo el material MMS puro de óxido de silicio (21,23).

Síntesis de los catalizadores 3-10% V-Mo modificado con 1, 2 y 3% P soportados en MCM-41 y MMS

Se adicionaron las cantidades necesarias de las sales de los metales y de ácido fosfórico para las impregnaciones sobre los soportes. Las cantidades se muestran en el apéndice A. Para sintetizar los catalizadores se utilizó el método de impregnación incipiente sucesiva. Se pesó una cantidad necesaria de heptamolibdato de amonio tetrahidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y se disolvió en 50 ml de agua destilada. A la solución obtenida se le agregaron 2 g del soporte y se agitó continuamente, con una varilla de vidrio, sobre una plancha de calentamiento a 70°C. Cuando el volumen se redujo a la mitad se adicionó cantidades apropiadas de H_3PO_4 , correspondiente a cada porcentaje de fósforo en los catalizadores. Posteriormente, el sólido resultante se dejó secar en la estufa a 80°C durante toda la noche, para luego ser calcinado en una mufla a 500°C por 3 horas. A continuación, se pesó una cantidad de vanadato de amonio $(\text{NH}_4)\text{VO}_3$ y se disolvió en 50 ml de agua destilada. A esta solución se le agregó el sólido que se calcinó anteriormente, conteniendo molibdeno y fósforo. Se calentó sobre una cocinilla a una temperatura de 70°C y se agitó constantemente con varilla de vidrio. Una vez eliminada toda el agua se colocó el sólido en la estufa nuevamente a 80°C durante toda la noche y se calcinó a 500°C por 3 horas. Así, se obtuvieron los catalizadores 3-10% V-Mo con los diferentes

porcentajes de fósforo (22,23,44).

Caracterización Físicoquímica De Los Catalizadores

La caracterización de los materiales sólidos que se obtuvieron suministró información acerca de su composición superficial, carácter estructural, área superficial y composición química elemental, lo que permitió justificar el comportamiento catalítico. Las técnicas que se utilizaron son las siguientes:

Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X proporciona una detallada y precisa información acerca de la naturaleza y posición de los átomos que constituyen la estructura de un material cristalino. Esta técnica proporciona información de los parámetros de la celda unidad, la cual está definida por tres vectores no coplanares a, b y c; cuya magnitud y ángulos formados entre pares de ellos (α , β y γ) son llamados parámetros de unidad.

Toda esta información está condensada en la siguiente ecuación (Ley de Bragg):

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (3)$$

donde:

λ : longitud de onda de radiación de rayos X utilizada en el difractómetro

d_{hkl} : distancia entre los planos de reflexión en Å, que presenta los índices de Miller (hkl)

θ : ángulo de la reflexión o línea característica, también conocida como ángulo de Bragg.

El registro experimental obtenido en el análisis, llamado patrón de difracción, contiene elementos particulares de cada material, por ello es útil para obtener información respecto al tamaño de partículas, fase cristalina y el carácter estructural del catalizador (45,46).

Para la obtención de los diferentes difractogramas de las muestras, se empleó un

difractómetro marca Phillips modelo PW 3710 con radiación Cu K α = 1,5418 Å y una rapidez de pasode 0,02°/segundo, con un barrido de 1-10°/2 θ y 10-60°/2 θ . A través de esta técnica se confirmó la estructura del soporte y las fases cristalinas de los catalizadores, además se pueden diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra y estimar el tamaño de las partículas (47,48).

Medidas de área superficial (BET)

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, una física o de Van der Waals y otra química o activada y, cinco tipos de isothermas de adsorción, representadas en la figura:

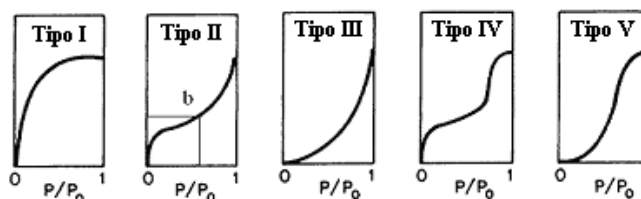


Figura 8. Tipos de isothermas de adsorción.

La isoterma de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad de sustancia adsorbida con la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante. Posteriormente, Irving Langmuir dedujo una ecuación más exacta para la isoterma del tipo I, para ello postuló que los gases al ser adsorbidos por la superficie de un sólido forman únicamente una capa de espesor monomolecular (figura 9a). Además, visualizó que el proceso de adsorción consta de dos acciones opuestas, una de condensación de las moléculas de la fase de gas sobre la superficie, y una de evaporación de las situadas en la superficie del gas (10,49).

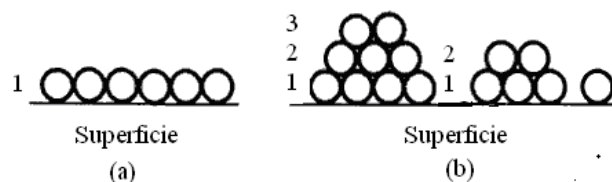


Figura 9. Adsorción sobre superficies en: (a) monocapas y, (b) multicapas.

En 1938, S. Brunauer, P. Emmet y E. Teller modificaron las hipótesis de Langmuir para tener una isoterma válida para la adsorción física en multicapas (Figura 9b). Esta ecuación está basada sobre las mismas suposiciones hechas por Langmuir, pero con la diferencia de que toma en cuenta la adsorción de átomos o moléculas sobre la capa ya adsorbida, es decir, cada especie adsorbida en la primera capa se asume como el sitio disponible para la adsorción de una especie en la segunda capa, y la especie adsorbida en esta capa provee el sitio para la adsorción de una tercera capa y así sucesivamente (50). En la ecuación derivada por BET se asume que la rapidez de adsorción sobre la superficie descubierta es igual a la rapidez de desorción de la monocapa y la adsorción sobre la monocapa es igual a la rapidez de desorción de la segunda capa. Este modelo se explica por la ecuación:

$$\frac{P}{V_{\text{ads}} (P_o - P)} = \frac{1}{V_m} + \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \times \frac{P}{P_o} \quad (4)$$

donde:

V_m : volumen de la monocapa

V_{ads} : volumen del gas adsorbido

P : presión del gas

P_o : presión de saturación del gas

C : constante relacionada con la energía de adsorción

Además, mostraron que es posible usar la adsorción de gases por este tipo de sólidos para la determinación de superficies específicas, proporcionando así un medio muy útil de considerable uso actual. Este método se basa en lo postulado antes, para lo cual hay

una justificación considerable, esto es que en la adsorción de gases que presentan isotermas del tipo II, el punto B de la figura 8, corresponde al volumen adsorbido necesario para dar una capa monomolecular del gas sobre la superficie (51). Este punto corresponde a V_m en la Ecuación 4, por lo que el área de superficie total (A) queda determinada por la siguiente ecuación:

$$A = \left[\frac{V_m N_A}{V_{ads}} \right] \alpha \quad (5)$$

donde:

N_A : número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

α : área cubierta por una molécula adsorbida

Existe una gran variedad de adsorbatos que se utilizan de manera experimental en la determinación de áreas superficiales. Entre los más utilizados destacan el N_2 , O_2 , Ar, Kr, CO_2 y algunos hidrocarburos, tales como el benceno y algunos alcanos y alcoholes de cadena corta. Sin embargo, la adsorción de N_2 a 77 K es la que se utiliza más ampliamente, debido a que cubre todo el rango de porosidad y a que este interacciona débilmente con la mayoría de los sólidos (49). Para ello, se utilizó un porosímetro ASAP 2010 marca Micromeritics, a la temperatura de ebullición del N_2 líquido.

Microscopía electrónica de transmisión (MET)

El microscopio electrónico de transmisión proporciona imágenes aumentadas en un plano, producto de la irradiación de una muestra delgada con un haz de electrones (emitidos desde un filamento de W o LaB_6) de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 hasta más de 200 keV. Parte de estos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, entre otros. Estos electrones son focalizados hacia la muestra mediante lentes electromagnéticas, los cuales tienen las mismas funciones que los lentes de vidrios de

los microscopios de luz. La imagen final es ampliada aún más gracias a los lentes proyectores, la cual se proyecta sobre una pantalla fluorescente o sobre una película fotográfica (52).

A través de la técnica de MET se puede obtener información sobre: tamaño de partículas, y de las diversas fases presentes, es posible con estos resultados estudiar fenómenos de sinterización o redispersión en catalizadores soportados; imágenes de red, poros mesoporosos, microporosos y de mayor tamaño. Con los estudios de difracción de electrones se puede determinar el tipo de celda unitaria, entre otros.

Se utilizó un microscopio electrónico marca Hitachi, modelo H-600 con un voltaje de aceleración de 100 kV. Esta técnica permitió obtener información acerca de la estructura porosa del soporte y de los catalizadores, microestructura del material y dispersión del metal sobre la superficie del mismo (52).

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IRTF)

La espectroscopia de infrarrojo proporciona y complementa la información suministrada por la DRX con respecto a la estructura del material (53). Esta técnica involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de una molécula. El espectro de infrarrojo de un compuesto es esencialmente la superposición de bandas de absorción de sus grupos funcionales específicos, pero las interacciones débiles con los átomos circundantes a la molécula le confieren un sello de individualidad (52). Con esta técnica se determinó de manera rápida los grupos funcionales que estaban presentes en los catalizadores sintetizados, empleándose bromuro de potasio (KBr) anhidro como soporte. El equipo que se utilizó para esta técnica fue un espectrofotómetro con transformada de Fourier modelo Magna-IR 560 marca Nicolet.

Determinación De La Actividad Catalítica

Estas se llevaron a cabo en dos partes, en la primera, los catalizadores se sometieron a

un pre-tratamiento de reducción-sulfuración, y en la segunda se realizó la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno empleando el sistema mostrado en el Apéndice B.

Pre-tratamiento

Este se realizó con el objetivo de evitar un ambiente oxidante, eliminar contaminantes de la superficie de los catalizadores y, principalmente, activar la fase activa de los precursores. Se efectuó un pre-tratamiento de reducción-sulfuración utilizando un flujo de H_2/CS_2 de 100 ml/min, a una temperatura de 300 °C durante 2 horas (34,40).

Reacción de hidrodesulfuración de tiofeno

La actividad de hidrodesulfuración (HDS) de los catalizadores se reportó como la conversión total de tiofeno en función del tiempo medido a presión atmosférica y a una temperatura de 350 °C. Para ello, se empleó un reactor de flujo continuo. La reacción fue seguida en un cromatógrafo de gases mediante inyecciones periódicas. Se utilizó una columna empacada (Poropack) a una temperatura de 170 °C con nitrógeno como gas de arrastre (34,40).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados de las técnicas de caracterización realizadas a cada uno de los catalizadores sintetizados:

Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 10 se muestra el patrón de difracción de rayos X correspondiente al soporte MMS. Claramente se puede observar una sola reflexión en el plano (100), la cual es característica de este material, a causa de su estructura desordenada con un arreglo de poros sin simetría, debido a la naturaleza de la formación de este sólido, que está gobernado por fuerzas débiles del tipo puente de hidrógeno y que ha sido reportado por varios autores (21).

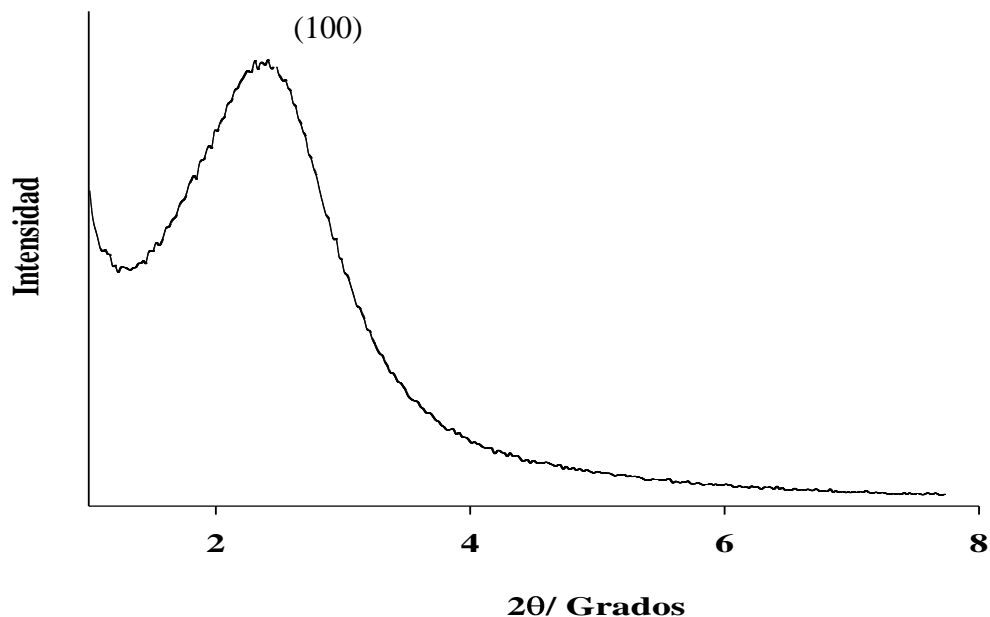


Figura 10. Patrón de difracción de rayos X del material MMS puro de óxido de silicio.

Por otro lado, en la figura 11 se muestra el patrón de difracción de rayos X para el soporte MCM-41, con sus respectivas reflexiones. Se observan 4 reflexiones

características, una reflexión basal (más intensa) a $2,8^\circ/2\theta$ en el plano (100), y otras de menor intensidad en los planos (110), (200) y (210) como está previamente reportado en la bibliografía (1).

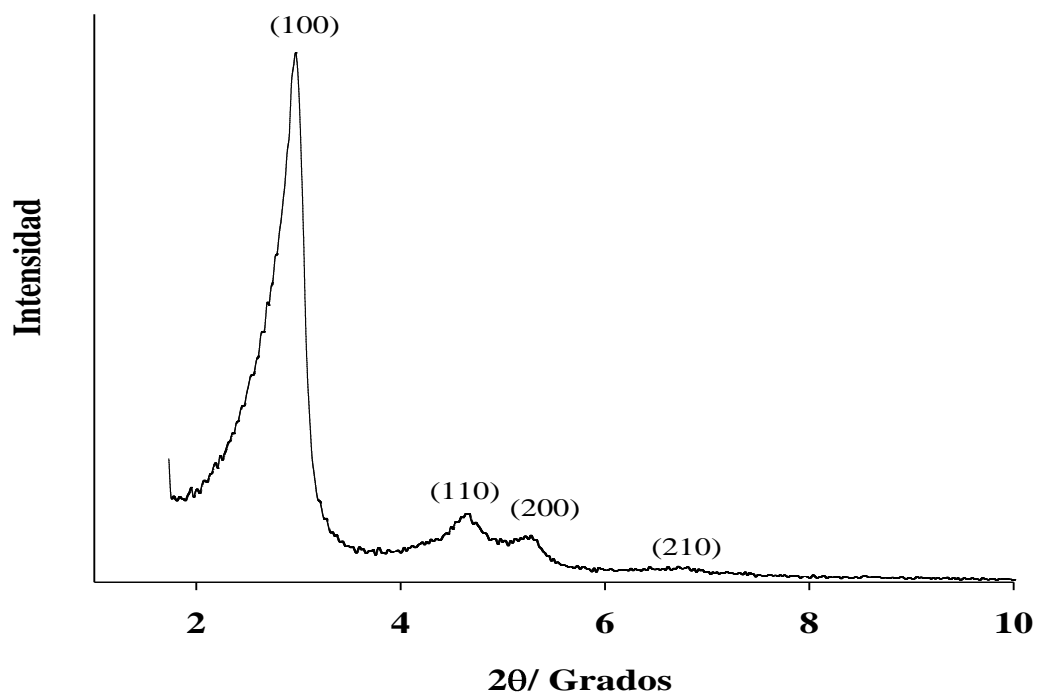


Figura 11. Patrón de difracción de rayos X del material MCM-41 puro de óxido de silicio.

La diferencia entre los patrones de difracción de rayos X del MMS y MCM-41 se debe a la naturaleza de las interacciones de cada sólido durante la síntesis, en el caso del MCM-41 imperan fuerzas electrónicas fuertes entre la superficie de carga positiva de las miscelas y la fuente inorgánica de carga negativa, mientras que en el MMS son interacciones de puente de hidrogeno. Por otro lado, la reflexión basal en el MCM-41 es más estrecha que la que presenta el MMS, puesto que el primero presenta partículas de mayor tamaño (1). Sumado a esto, se observan en los patrones de los catalizadores soportados en MCM-41 (figura 13) una loma entre $20-25^\circ/2\theta$ que corresponde a la presencia de sílica amorfa, en la cual se pierden algunas de las reflexiones características

de las formas oxídicas. Esta sílica amorfa puede producirse por el carácter hidrofóbico del soporte y a las constantes impregnaciones y calcinaciones.

La figura 12 muestra los patrones de difracción de los catalizadores soportados en MMS puro de óxido de silicio, en donde se observan reflexiones a $12,60^\circ/2\theta$ características de la estructura ortorrómbica del MoO_3 en el plano (020) (JCPDS#350609), que incrementan en intensidad conforme aumenta el porcentaje de fósforo en las muestras. También se aprecia la presencia de las reflexiones a $15,37$; $20,29$ y $21,73^\circ/2\theta$ en los planos (020), (001) y (011) característicos del V_2O_5 ortorrómbico (JCPDS#850601). Por otro lado las reflexiones del P_2O_5 hexagonal, (JCPDS#350609), se pueden encontrar sobrepuestas ya que se ubican en la misma zona de difracción del MoO_3 . A pesar de ser pequeña la cantidad de fósforo utilizada, los cristales de P_2O_5 son sumamente grandes, y por esta razón se observan reflexiones muy intensas.

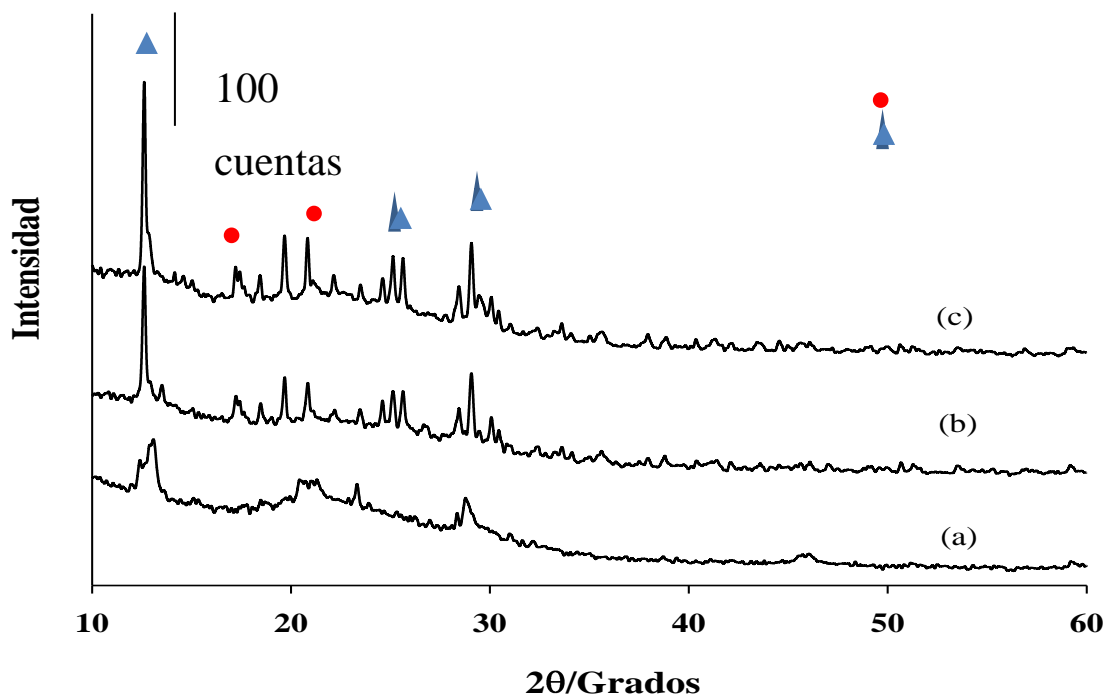


Figura 12. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores 3-10% $\text{VMoP}_{(x)}/\text{MMS}$ modificados (a) 1% m/m (b) 2% m/m y (c) 3% m/m de P.

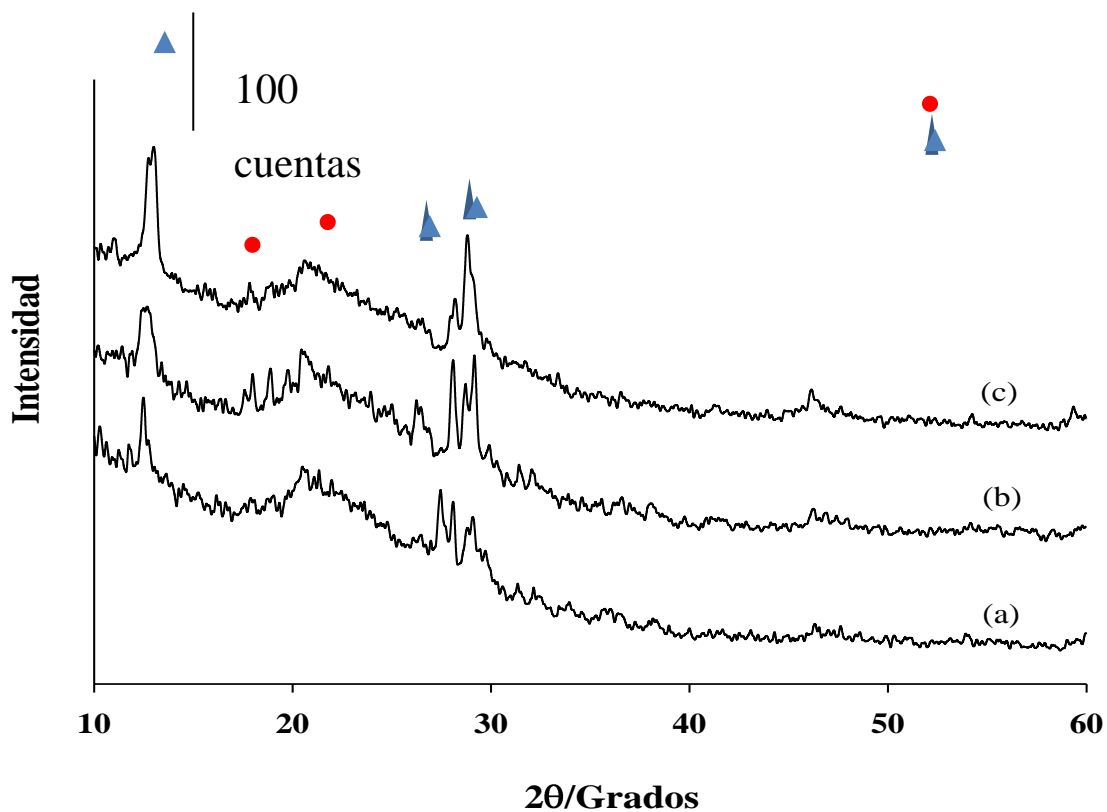


Figura 13. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores 3-10% $\text{VMoP}_{(x)}/\text{MCM-41}$ modificados (a) 1% m/m (b) 2% m/m y (c) 3% m/m de P.

Los patrones de difracción de los materiales soportados en MCM-41 puro de óxido de silicio, muestran de igual manera las reflexiones características de las estructuras hexagonal, ortorrómbica y ortorrómbica del P_2O_5 , V_2O_5 y MoO_5 , respectivamente.

En el MMS se observan mejor las fases oxídicas de los diferentes elementos componentes de los catalizadores, lo cual no es tan claro como en el caso del MCM-41. Esto puede deberse al menor tamaño de partícula del MMS que puede mejorar la impregnación y dispersión de estas fases sobre la superficie del soporte, mientras que el MCM-41 por poseer partículas de mayor tamaño no promueve una mejor dispersión de las fases componentes.

Área superficial por el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A continuación se muestran en las figuras 14, 15, 16 y 17 las isotermas obtenidas para el MCM-41 puro de óxido de silicio y los catalizadores sintetizados soportados en este. En la figura 14 se muestra claramente que el MCM-41 presenta una isoterma del tipo IV, característica de los materiales mesoporosos, donde se observan tres etapas bien definidas. La primera etapa a presiones relativas bajas es producto del llenado de microporos, en la segunda etapa ocurre una condensación capilar en mesoporos, aproximadamente entre 0,2 y 0,3; mientras que en la tercera etapa se origina la saturación de los mesoporos, producto de la formación de capas. Para las isotermas de los soportes (figuras 15, 16 y 17) se mantiene la naturaleza mesoporosa del material original con una ligera diferencia en los volúmenes adsorbidos en comparación el MCM-41 solo.

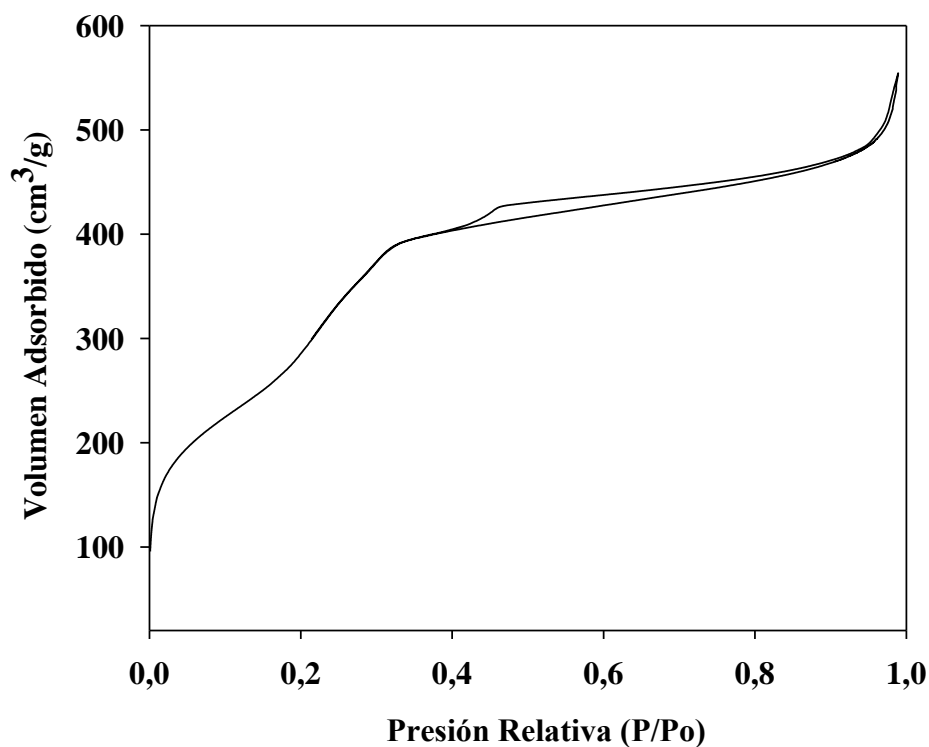


Figura 14. Isotherma de adsorción del material MCM-41.

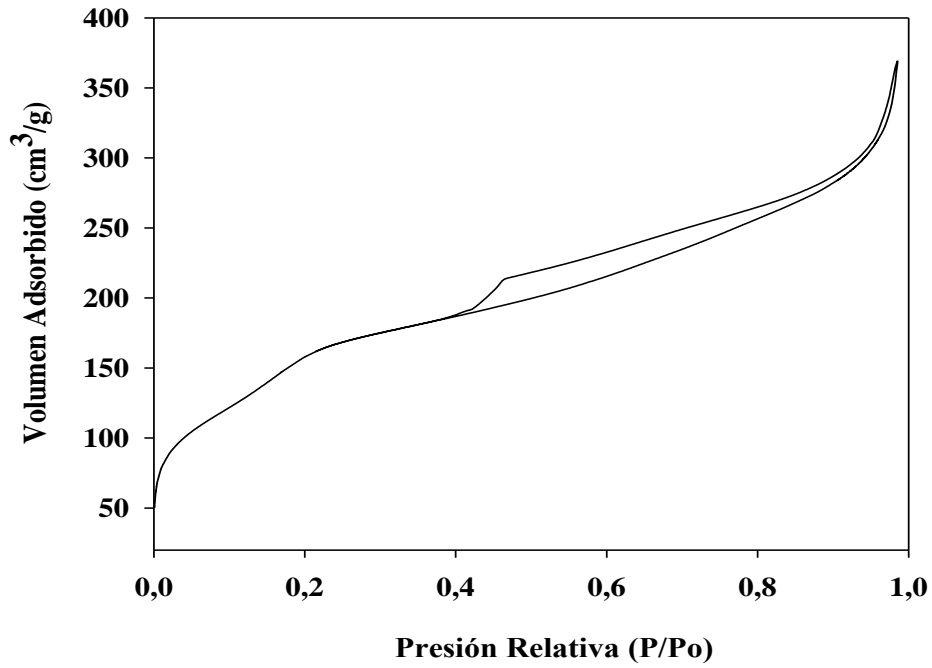


Figura 15. Isotherma de adsorción del catalizador MCM-41 1%P.

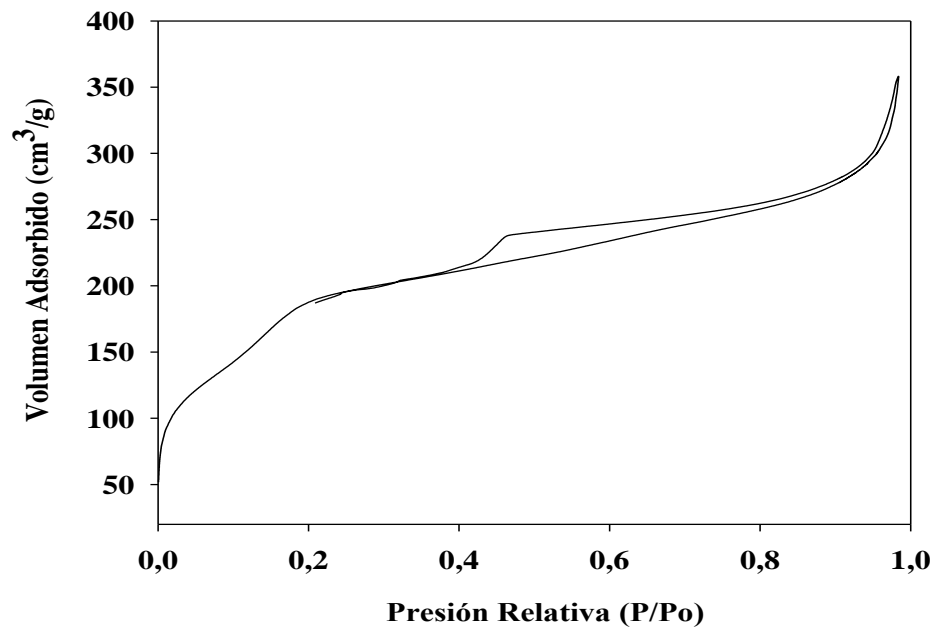


Figura 16. Isotherma de adsorción del catalizador MCM-41 2%P.

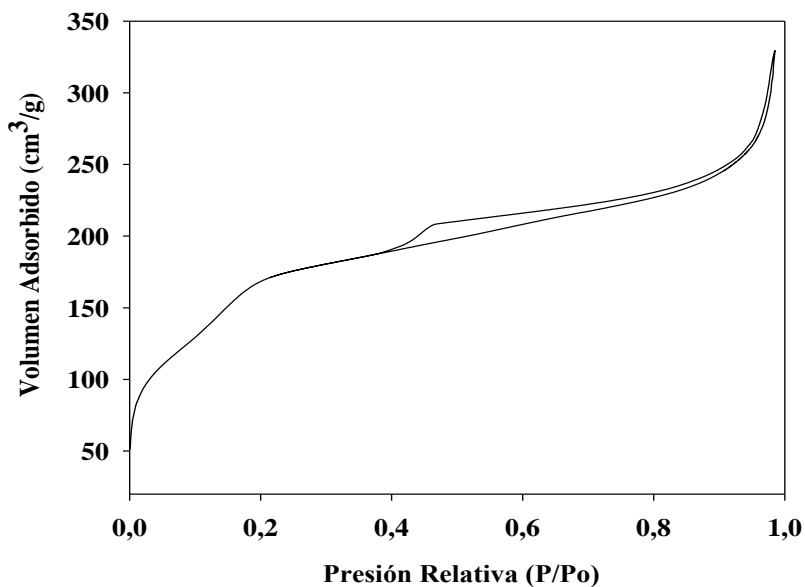


Figura 17. Isotherma de adsorción del catalizador MCM-41 3%P.

Seguidamente, en la figura 18 se muestra la isoterma de adsorción para el MMS, siendo esta de tipo IV, características de los materiales mesoporosos. Presenta tres etapas, las cuales se observan de manera más leve que con el MCM-41, por ser el MMS un material con distribución de poros más ancho.

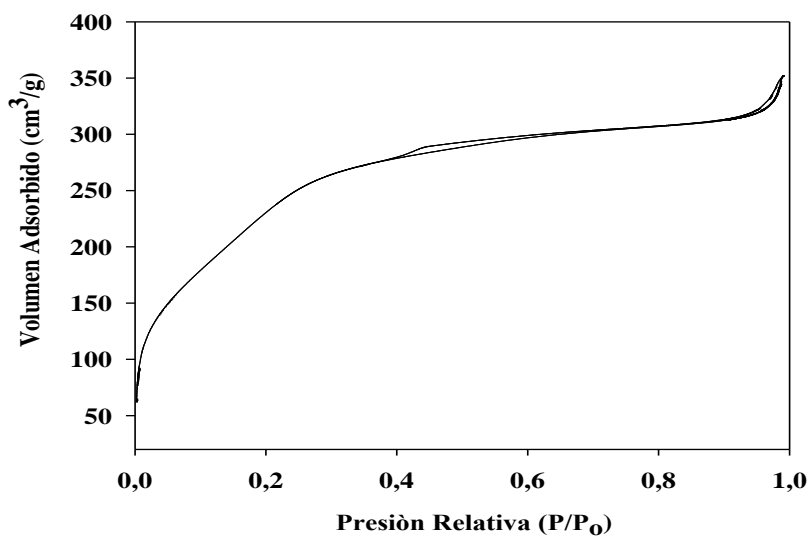


Figura 18. Isotherma de adsorción del material MMS.

En las figuras 19, 20 y 21 se muestran las isothermas para los catalizadores soportados en MMS, manteniendo la naturaleza mesoporosa del material original. En este caso las diferencias ligeras de los volúmenes adsorbidos en comparación con el MMS solo, son de manera creciente conforme aumenta en el material el porcentaje de fósforo, con este aumento las isothermas se asemejan a las de tipo I.

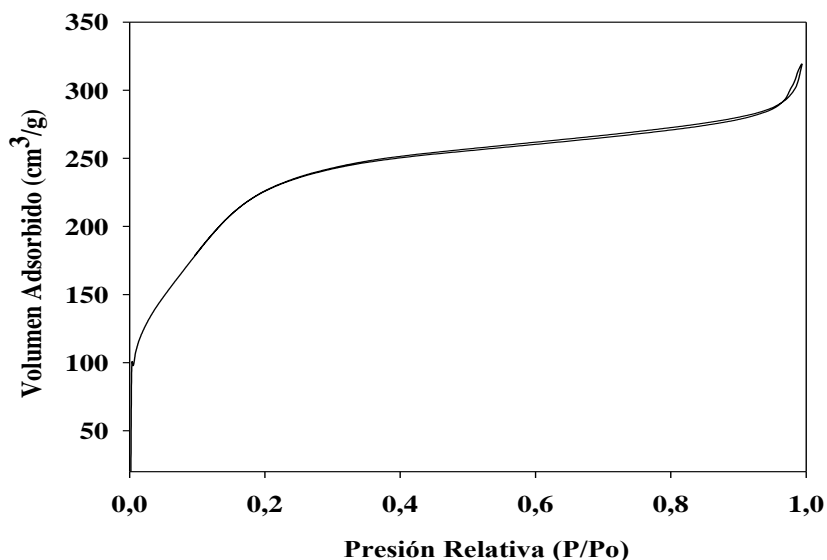


Figura 19. Isotherma de adsorción del catalizador MMS 1%P.

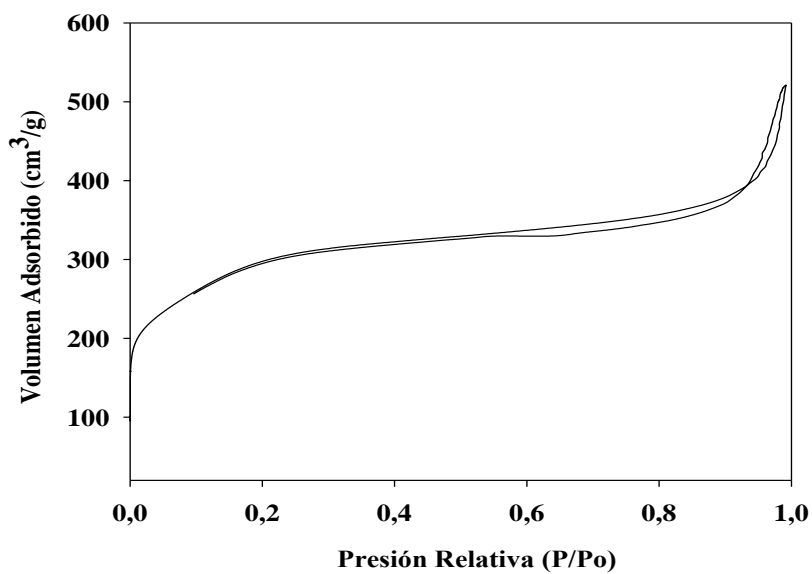


Figura 20. Isotherma de adsorción del catalizador MMS 2%P.

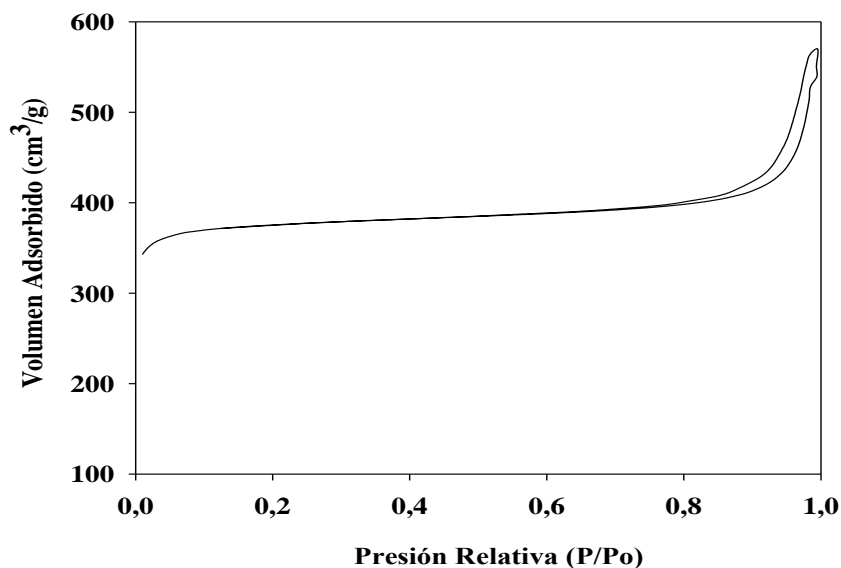


Figura 21. Isotherma de adsorción del catalizador MMS 3%P.

La tabla 2 proporciona los valores obtenidos de área superficial para los soportes MCM-41, MMS y los catalizadores preparados. Se puede observar que el soporte MMS presenta un área de $915\text{m}^2/\text{g}$, siendo mayor al área superficial del MCM-41, que presentó $820\text{m}^2/\text{g}$ lo cual puede ser atribuido al mayor tamaño de partícula que presenta este soporte (11). Adicionalmente, se observa también que el área superficial en los catalizadores son menores que los de sus soportes de partida, y disminuyen aun más con el incremento en la incorporación de fósforo, debido al incremento de masa por unidad de área en el material.

Cabe destacar que el catalizador con menor área superficial fue el que posee un 3% de P y está soportado en MCM-41, presentando un área de $411\text{m}^2/\text{g}$, posiblemente causado por un mayor incremento de masa por área y a una menor dispersión.

Existen diversos factores que pueden afectar el área superficial, causando la disminución de ésta; un colapso parcial de la estructura porosa debido a las calcinaciones y a la naturaleza hidrofóbica de los soportes, al aumento de masa por unidad de área producido

por las impregnaciones del promotor y la fase activa, así como también la posible obstrucción de los poros debido a la migración de las fases metálicas hacia el interior de ellos. Sin embargo, todos los catalizadores sintetizados presentan una mayor área superficial que la de los catalizadores usualmente utilizados en la industria petrolera, los cuales poseen un área superficial menor a los 180 m²/g.

Tabla 2. Áreas superficiales de los catalizadores y soportes sintetizados.

Muestra	Área Superficial (m²/g)
MCM-41	820
MMS	915
Catalizador MCM-41 1%P	651
Catalizador MCM-41 2%P	558
Catalizador MCM-41 3%P	411
Catalizador MMS 1%P	701
Catalizador MMS 2%P	612
Catalizador MMS 3%P	577

Microscopia electrónica de transmisión (MET)

A continuación, en la figura 22 se observa la micrografía del material MCM-41 puro de óxido de silicio.

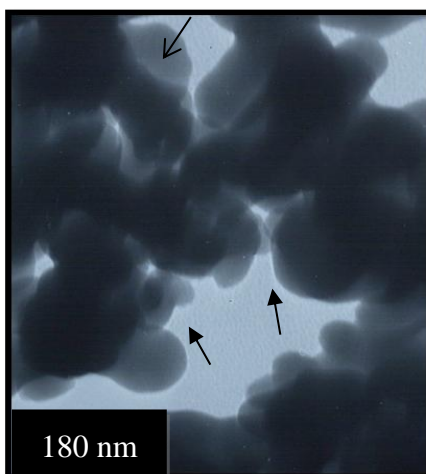


Figura 22. Micrografía por MET del catalizador MCM-41.

Las zonas claras señaladas por las flechas, muestran la existencia de una estructura porosa, compacta y homogénea, pero debido a la resolución del equipo utilizado no pudo ser observado el arreglo hexagonal de los poros que caracteriza a este tipo de materiales. Esta afirmación puede ser confirmada mediante DRX en las cuales se obtuvieron las reflexiones características del soporte.

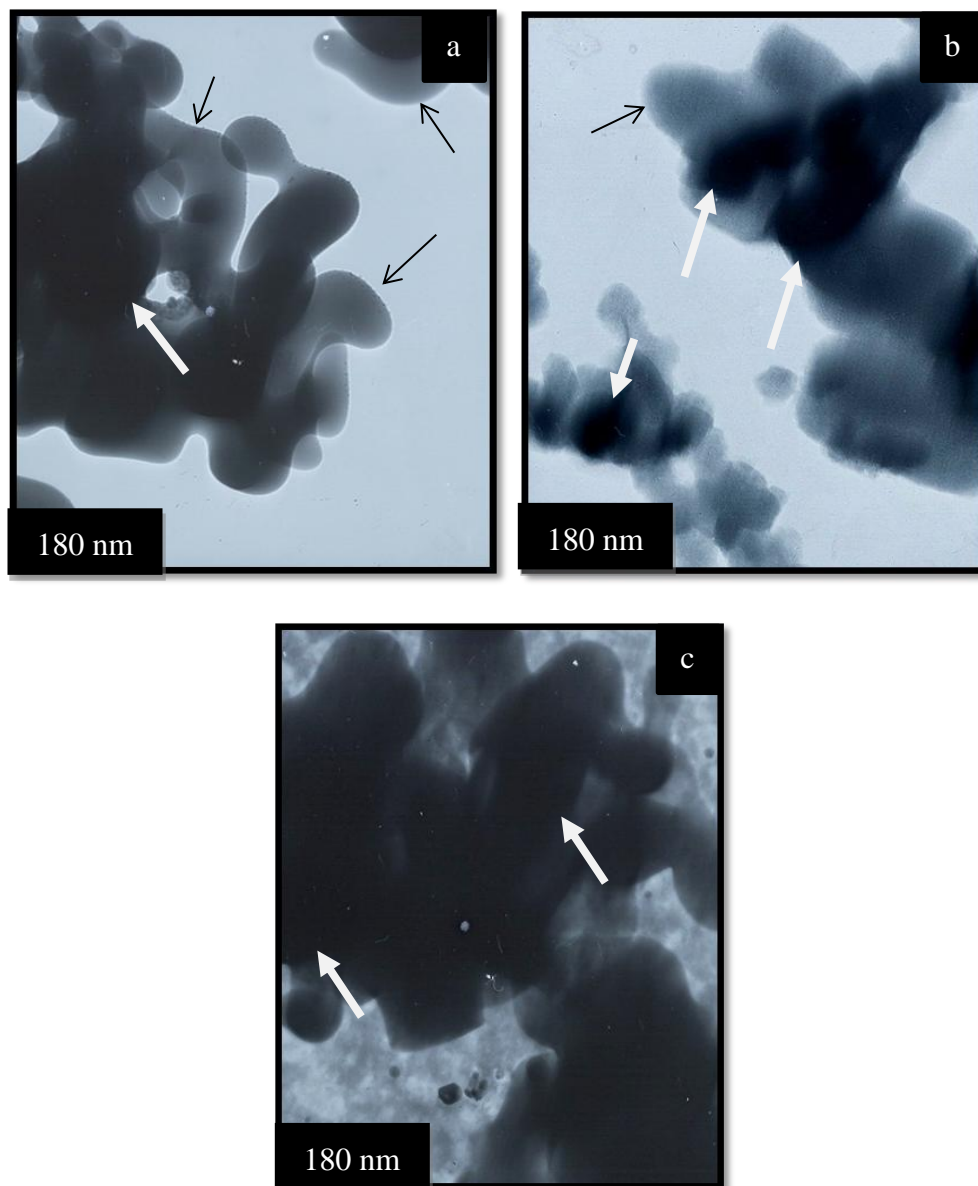


Figura 23. Micrografía por MET de los catalizadores: (a) $\text{VMoP}_{(1)}/\text{MCM-41}$ (b) $\text{VMoP}_{(2)}/\text{MCM-41}$ y (c) $\text{VMoP}_{(3)}/\text{MCM-41}$.

De la misma manera, fueron analizados los catalizadores soportados en MCM-41 como se observa en la figura 23, para identificar las distintas fases formadas en la superficie e interior de los materiales mesoporosos. Las flechas blancas señalan las zonas más oscuras, las cuales son asignadas a las formas oxídicas de los metales y el fósforo, depositados sobre la superficie porosa del soporte. Las flechas negras por su parte muestran la estructura porosa del soporte. Se reconoce también en la micrografía, el colapso estructural que presenta el material mesoporoso, producto de las subsecuentes calcinaciones a la que son sometidos los sólidos durante la impregnación, produciendo así la destrucción parcial de la estructura porosa.



Figura 24. Micrografía por MET del soporte MMS.

Por otro lado, en la figura 24 se muestra la micrografía del material MMS puro de óxido de silicio, observándose en ella una estructura porosa y altamente desordenada, señalada por las flechas, de la misma manera que con el MCM-41 la afirmación sobre la estructura del material se confirmó con los resultados obtenidos por DRX.

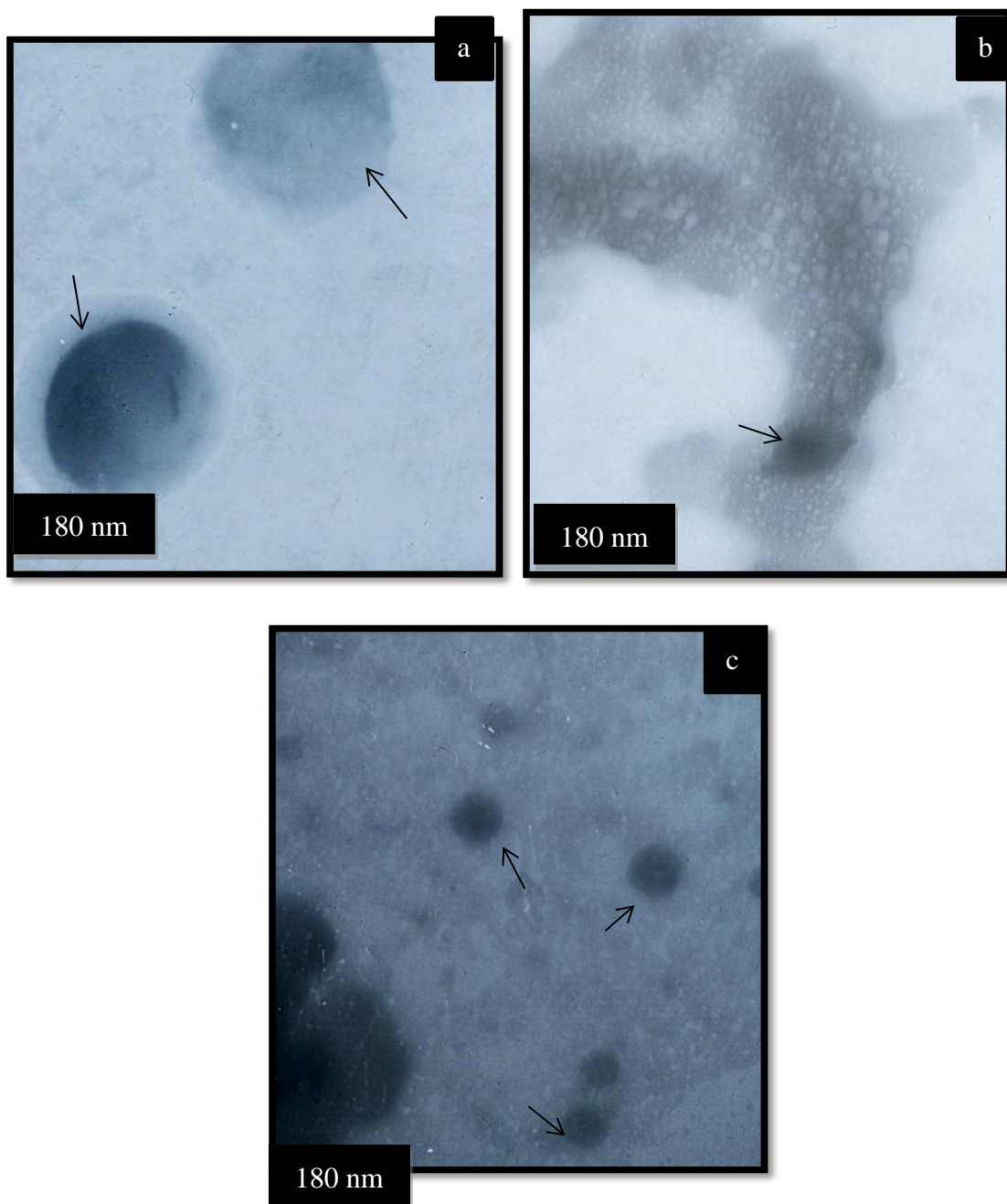


Figura 25. Micrografía por MET de los catalizadores: (a) $\text{VMoP}_{(1)}/\text{MMS}$ (b) $\text{VMoP}_{(2)}/\text{MMS}$ y (c) $\text{VMoP}_{(3)}/\text{MMS}$.

En la figura 25, se muestran las microfotografías de los catalizadores $\text{VMoP}_{(1)}/\text{MMS}$, $\text{VMoP}_{(2)}/\text{MMS}$ y $\text{VMoP}_{(3)}/\text{MMS}$. Se aprecian zonas de conglomerados de partículas sin forma definida (zonas oscuras), las cuales se atribuyen a las fases oxídicas de los metales

y el fósforo, que se encuentran soportadas en el material MMS, el cual, a su vez, se aprecia en forma de partículas parcialmente destruidas (zonas más claras).

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IRTF)

Se realizaron IRTF para los catalizadores sintetizados soportados en MMS y en MCM-41 para establecer las bandas características de estos materiales y de igual manera observar las variaciones con respecto a la cantidad de fósforo en cada uno de ellos.

En la figura 26, se muestran los espectros de los catalizadores soportados en MMS, en donde la presencia de grupos silanol Si-OH del soporte, da lugar a la aparición de una banda aproximadamente a los 1100 cm^{-1} en el espectro infrarrojo, y otra cercana a los 3300 cm^{-1} la cual esta solapada con la banda -OH de agua absorbida por el material. Las bandas a aproximadamente $453,7$ y $802,91\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones de balancín y flexión respectivamente asociadas con los enlaces Si-O-Si, de igual manera $1045,9\text{ cm}^{-1}$ con el hombro a $1238,6\text{ cm}^{-1}$ del estiramiento asimétrico Si-O-Si (54).

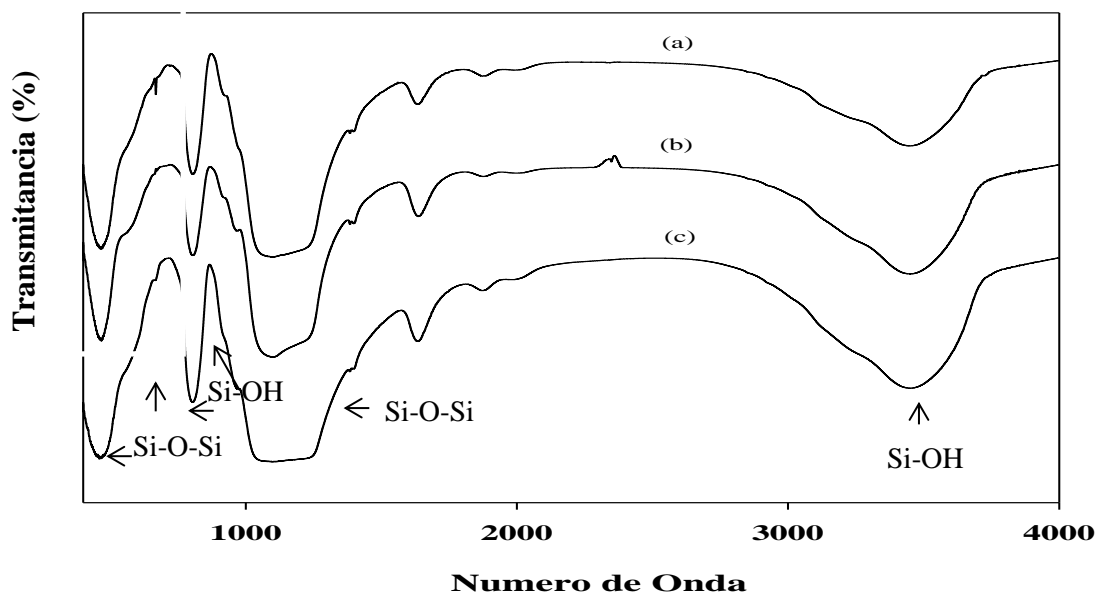


Figura 26. Espectros de IRTF de los materiales (a) 3%, (b) 2% y (c) 1% de P soportado sobre MMS.

De la misma manera, se muestran claramente las bandas antes mencionadas en el espectro infrarrojo para los catalizadores soportados en MCM-41 (figura 27), observándose también que mientras mayor es el porcentaje de fósforo en los catalizadores, las bandas disminuyen su intensidad.

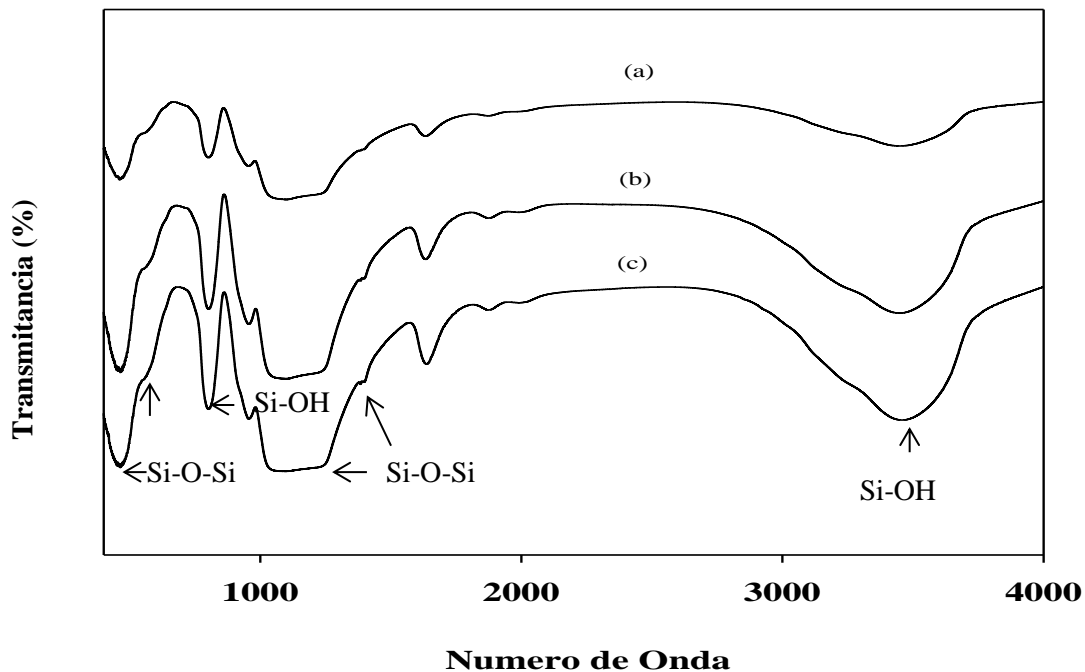


Figura 27. Espectros de IRTF de los materiales (a) 3%, (b) 2% y (c) 1% de P soportado sobre MCM-41.

Medidas de actividad catalítica

En la figura 28 se muestran las curvas de conversión en función del tiempo del tiofeno para los catalizadores soportados en MMS, en donde claramente se observa que el material $\text{VMoP}_{(3)}/\text{MMS}$ es el que posee mayor porcentaje de conversión al inicio de la reacción. Sin embargo, a medida que transcurrió el tiempo el porcentaje de conversión de este catalizador va disminuyendo de manera gradual, no obstante a pesar de esto al final de la reacción mantuvo una actividad catalítica mayor al del soporte $\text{VMoP}_{(1)}/\text{MMS}$, que desde el inicio presentó el menor porcentaje de conversión siendo

este de 50%, aproximadamente. Por otro lado, para el catalizador $\text{VMoP}_{(2)}/\text{MMS}$ se pudo observar que, a pesar de no ser el mejor en cuanto a porcentaje de conversión al inicio resultó ser el que mayor porcentaje de conversión obtuvo al final de la reacción. Cabe resaltar que, la disminución en el porcentaje de conversión de los catalizadores se debe en parte al envenenamiento de los poros de los mismos con coque, lo que hace que disminuya la cantidad de sitios activos disponibles.

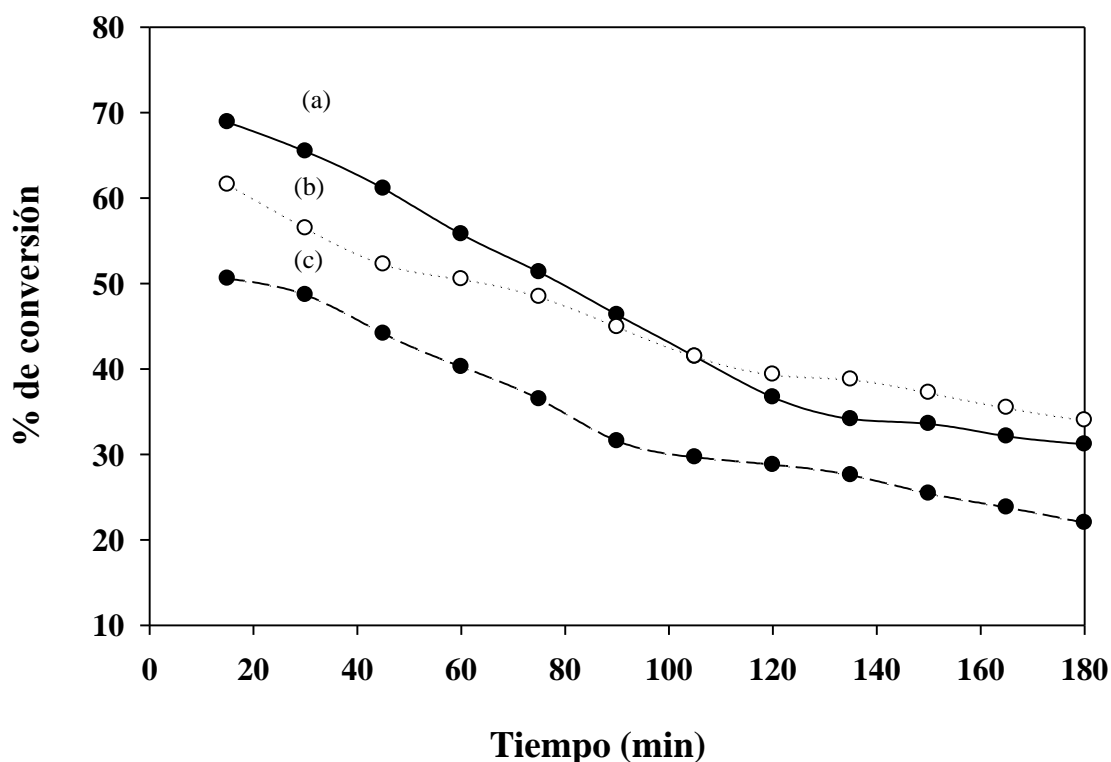


Figura 28. Curvas de porcentaje de conversión en función del tiempo para la reacción de HDS de tiofeno para los materiales (a) 3%, (b) 2 % y (c) 1% de P soportado sobre MMS.

En la figura 29 se observan los porcentajes de conversión de los catalizadores soportados en MCM-41. Los cuales mostraron un comportamiento similar tanto al inicio como al final de la reacción, claramente se observan como inician con buenos porcentajes pero al

pasar el tiempo caen de manera rápida a porcentajes de conversión muy bajos, sin embargo, éstos mantienen la posición inicial, siendo el catalizador $\text{VMoP}_{(3)}/\text{MMS}$ el de mayor porcentaje y el catalizador $\text{VMoP}_{(1)}/\text{MMS}$ el de menor porcentaje, tanto al inicio como al final de la reacción. Sin embargo, resulta evidente que los catalizadores con mejor porcentaje de conversión son los soportados en MMS, puesto que al principio todos comienzan con un porcentaje superior a 50% y finalizan por encima del 20% cada uno.

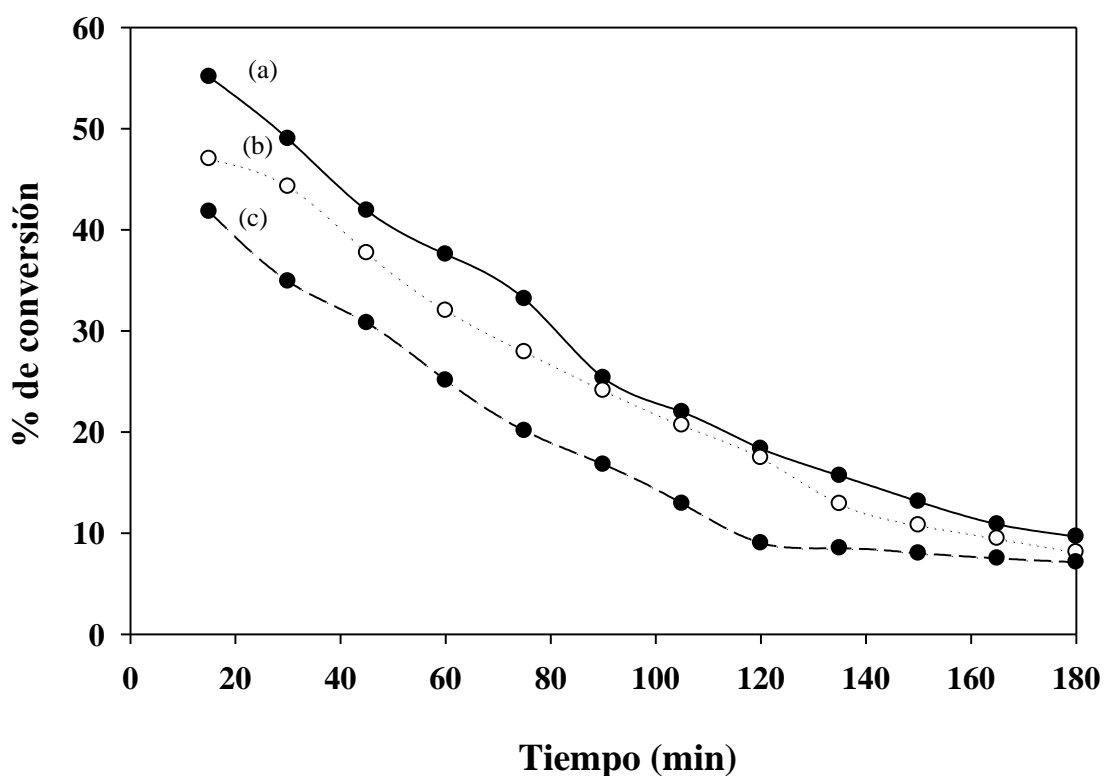


Figura 29. Curvas de porcentaje de conversión en función del tiempo para la reacción de HDS de tiofeno para los materiales (a) 3%, (b) 2 % y (c) 1% de P soportado sobre MCM-41.

CONCLUSIONES

El patrón de difracción de rayos X del material MMS muestra la reflexión característica que presenta este tipo de material, de la misma manera se visualiza en los patrones de difracción del MCM-41, las reflexiones que confirman la estructura hexagonal de este material.

Los metales impregnados en la síntesis de los catalizadores fueron identificados como fases cristalinas de MoO_3 (ortorrómbico) y V_2O_5 (ortorrómbica).

Las áreas superficiales de los soportes sintetizados fueron superiores a los $800 \text{ m}^2/\text{g}$.

Todos los catalizadores sintetizados mostraron áreas superficiales superiores al área superficial de los catalizadores utilizados en la industria petrolera.

Las micrografías de transmisión evidenciaron las fases de óxido de vanadio, óxido de molibdeno y óxido de fósforo en los sistemas catalíticos estudiados.

Los espectros IRTF mostraron que a medida que aumentaba en porcentaje de fósforo en los catalizadores se hacían menos pronunciadas las bandas características de los soportes.

Todos los catalizadores fueron activos, pero los catalizadores soportados en MMS presentaron mayor porcentaje de conversión de tiofeno que sus análogos soportados en MCM-41.

La mayor actividad catalítica en la reacción de hidrosulfuración del tiofeno al inicio de la reacción, la presentó el catalizador $\text{VMoP}_{(3)}/\text{MMS}$.

BIBLIOGRAFÍA

1. Corma, A. 1997. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their use in Catalysis. *Chemical Reviews*, 97: 2373-2419.
2. Gates, B.; Katzer, J. y Shuit, G. 1979. *Chemistry of catalytic processes*. McGraw-Hill. New York.
3. Shriver, D. y Atkins, P. 1999. *Inorganic chemistry*. Third edition. Oxford University Press. New York.
4. Blanco, J. y Limarte, R. 1989. *Catálisis*. Tercera edición. Editoriales Trillas. México.
5. Ya, G. y Dreving, V. 1980. *Curso de química física*. Tomo II. Tercera Edición. Editorial Mir. Moscú.
6. Glasstone, B. 1961. *Tratado de química física*. Cuarta edición. Madrid.
7. Martínez, A. 2000. *Síntesis y caracterización de carburos de tungsteno, vanadio y molibdeno con interés catalítico*. Trabajo de Pregrado. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
8. Fuentes, S. y Díaz, G. 1998. *Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?* Fondo Cultural Económico, S.A. México.
9. Droguett, S. 1983. *Elementos de catálisis heterogénea*. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington.
10. Zambrano, F. 1998. *Catálisis heterogénea: Fundamentos y aplicaciones*. Trabajo para ascender a la categoría de Profesor Agregado. Departamento de Ciencias, Universidad de Oriente, Barcelona.
11. Corma, A. y Kumar, D. 1998. *Materiales mesoporosos en catálisis*. Simposio Iberoamericano de Catálisis. Cartagena de Indias, Colombia.
12. Pérez, Z. 1997. *Preparación de Catalizadores Metálicos Soportados*. Centro de Petróleo y Petroquímica. UCV. Curso Metropolitano de Catálisis metálica. 18pp.
13. Serrano, F. 1993. *Síntesis de los aluminofosfatos ALPO₄-5, VPI-5 y ALPO₄-20*. Trabajo de postgrado. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid, Madrid.

14. Wentworth, W.E. y Ladner, J.S. 1972. *Fundamentals of physical chemistry*. Wadsworth Publishing Company, Inc., Belmont, California.
15. Weast, R.; Astle, M. y Beyer, W. 1986. *Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*. 67th edition. Boca Raton, FL.
16. Blasco, T.; Corma, A.; Navarro, M. y Pérez-Pariente, J. 1995. Synthesis characterization, and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures. *J. Cat.*, 156: 65-74.
17. Maschmeyer, T.; Rey, F.; Sankar, G. y Thomas, J. 1995. Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica. *Nature*, 378: 159-162.
18. Tanev, P.; Chibwe, M. y Pinnavaia, T. 1994. Titanium containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Nature*, 368: 321-323.
19. Tanaka, Y.; Takeuchi, T.; Lovesey, S.; Knight, K.; Chainani, A.; Takata, Y.; Oura, M.; Senba, Y.; Ohashi, H. y Shin, S. 2008. Right handed or left handed? Forbidden x-ray diffraction reveals chirality. *Phy. Rev. Let.*, 100: 145502.
20. "Molecule of the Month" <<http://www.chm.bris.ac.uk/motm/mcm41/mcm41.htm>> (13/07/2010).
21. Tanev, P. y Pinnavaia, T. 1995. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *Science*, 267: 865-871.
22. Mokaya, R. 2002. Mesoporous materials, synthesis and properties. *Encyclopedia of Physical Science and technology*, 9: 371-375
23. Pinnavaia, T.; Zhang, W. 1998. Catalytic properties of mesoporous molecular sieves prepared by neutral surfactant assembly. *Elsevier Science B.V.*, 117: 23-25.
24. Pinnavaia, T. y Zhang, W. 1998. Catalytic properties of mesoporous molecular sieves prepared by neutral surfactant assembly. *Stud. Surf. Sci.Catal.*, 117: 23-35.
25. Mokaya, R. 2002. Mesoporous materials, synthesis and properties. *Academic Press*, 9: 369-373.
26. Blasco, T.; Corma, A.; Navarro, M. y Pérez-Pariente, J. 1995. Synthesis, characterization and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures. *Journal of catalysis*, 156: 65-74.

27. Safari, A.; Karra, V.; Reddy, J. y Moudrakovski, I. 1995. Synthesis, characterization and modification of MCM-41 molecular sieves. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 371: 81-91.
28. Barrer, C. "Composición del petróleo". *Enciclopedia Temática de Química*. 1998 ed. Págs. 1001-1003.
29. Barberii, E. 2001. *El pozo ilustrado*. Fondo Editorial del Centro Internacional de Educación y Desarrollo (FONCIED). Caracas.
30. Furimsky, E. 2003. Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *Appl. Cat. A: General*, 240: 1-28.
31. Salazar, A. 1982. Caracterización de catalizadores de hidrot ratamiento. Estudio de acidez. Trabajo de postgrado, M. Sc. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
32. Marrufo, F. 1980. Alternativas tecnológicas para el mejoramiento de crudos pesados. I Seminario Internacional Sobre Nuevas Tendencias en Refinación del Petróleo. INTEVEP, S.A. Los Teques.
33. Benítez, J. 1998. Mejoramiento de crudos pesados a baja severidad en presencia de donantes de hidrógeno. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
34. Betancourt, F. 1998. Síntesis y Caracterización de Sulfuros de Metales de Transición como Catalizadores en reacciones de hidroconversión. Tesis de Ph. Sc. En química. IVIC, Caracas, Venezuela. 254pp.
35. Szegedi, A.; Mavrodinova, V.; Popota, M, Minchev, C. 2006. Níkel-containing MCM-41 materials, influence of the preparation procedures on the catalytic activity in toluene hydrogenation. *Catalysis letter*, 87: 405-402.
36. 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.
37. Owens, P. y Amberg, C. 1961. Characterization and HDS activity of cobalt molybdenum nitrides. *Chemistry Series*, 33: 181.
38. 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.
39. Arias, R. 1978. Catalizadores de NiW para tratamientos de cargas pesadas.

Informe de pasantía. Instituto Universitario Tecnológico Región Capital Dr. Federico Rivero Palacio-IVIC, Caracas.

40. Barbosa, L. 1993. Caracterización fisicoquímica y ensayos catalíticos de molibdatos de níquel, hierro y cobalto en la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno. Trabajo de postgrado (MSc.) en Química. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
41. Ruete, F. 1997. Modelaje de agregados metálicos. Curso Metropolitano de Catálisis Metálica. Laboratorio de Química Computacional, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
42. Beck, J.S; Vartuli, J.C. y Roth, W.J. 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Nature*, 359: 710.
43. Ramírez, J., Ruiz, L., Cedeño, L., Harle, V., Vrinat, M. y Breysse, M. (1993). Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis* 93, 163-180.
44. Klimova, T.; Ramírez, J.; Calderón, M. y Domínguez, J.M. 1998. New Catalysts Moand NiMo supported on MCM-41/alúmina for thiofenehydrodesulfurization. *ElsevierScience B.V.*, 117:493-500.
45. Peña, R. 2004. Caracterización de zeolitas ZSM-5 y modernita craqueo catalítico de n-Hexano. Trabajo especial de grado Universidad de Los Andes, Mérida-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 hidrodeshidrosulfuración del tiofeno. Trabajo de grado Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná- Venezuela.
47. Jenkis, R. y Zinder, R.1996. Introduction to X-ray powder diffractometry, John Wiley Eds.
48. Brito, J. 1987. Caracterización de catalizadores a base de molibdeno mediante el estudio de su reproducibilidad. Trabajo de Ph. Sc en Química. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
49. Maron, S. y Prutton, C. 1984. *Fundamentos de fisicoquímica*. Ediciones Limusa México.
50. Castellan, G. 1998. *Fisicoquímica*. Segunda edición. Addison Wesley Longman. México.

51. Brunauer, S.; Emmet, P. y Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60:309-315.
52. Urbina, C. 1999. Microscopía electrónica: principios básicos, aplicaciones en catalizadores y adsorbentes. Centro de microscopía electrónica. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
53. Conley, R. 1999. *Espectroscopia infrarrojo*. Editorial Alhambra. México.
54. Martínez, J. R. y Ruiz, F. (2002). Mapeo estructural de sílicaxerogel utilizando espectroscopia infrarroja. *Revista mexicana de Física*. 48(12), pág. 142-149.

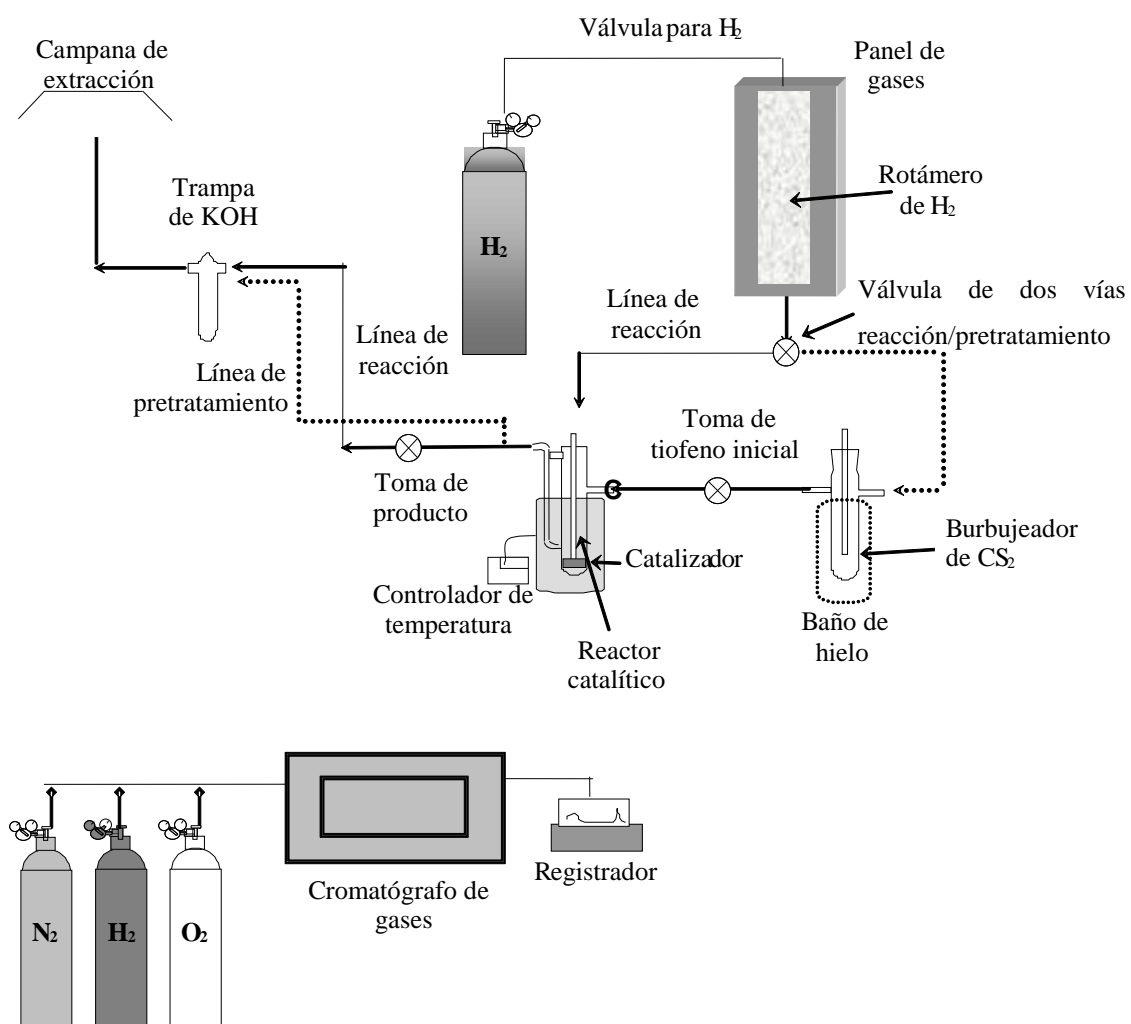
APÉNDICES

Apéndice A

Tabla A1. Cantidad de sustancia añadida a los soportes para la obtención de los catalizadores.

Tipo de soporte	Compuestos	1% P	2% P	3% P
MCM-41	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,4171 g	0,4106 g	0,4109 g
	H_3PO_4	0,05 ml	0,08 ml	0,1 ml
	$(\text{NH}_4)\text{VO}_3$	0,1408 g	0,1297 g	0,1342 g
MMS	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,2082 g	0,2092 g	0,2050 g
	H_3PO_4	0,03 ml	0,05 ml	0,07 ml
	$(\text{NH}_4)\text{VO}_3$	0,0672 g	0,0704 g	0,0805 g

Apéndice B



ANEXOS

Anexo A

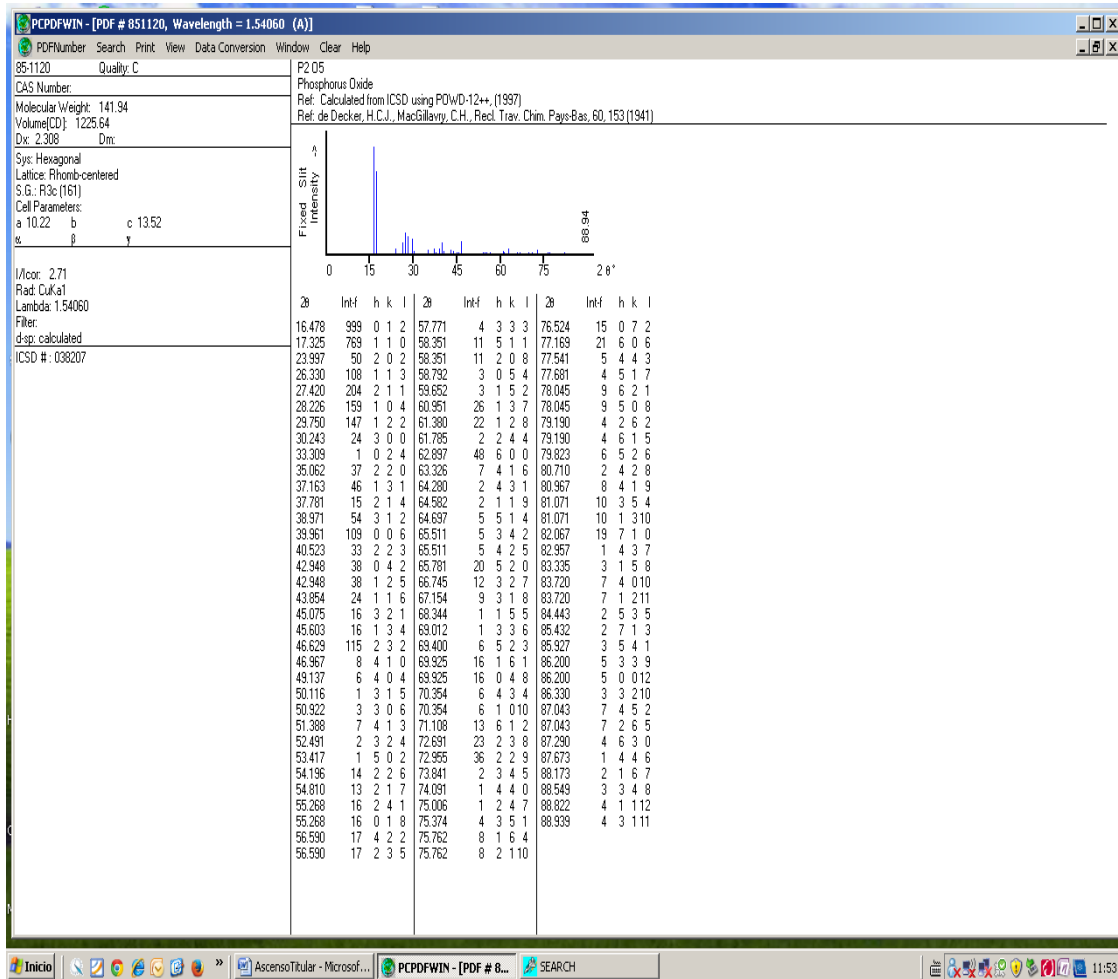


Figura A1. Patrón de DRX teórico correspondiente a un monocristal de P₂O₅ hexagonal (Tarjeta PDF # 851120)

Anexo B

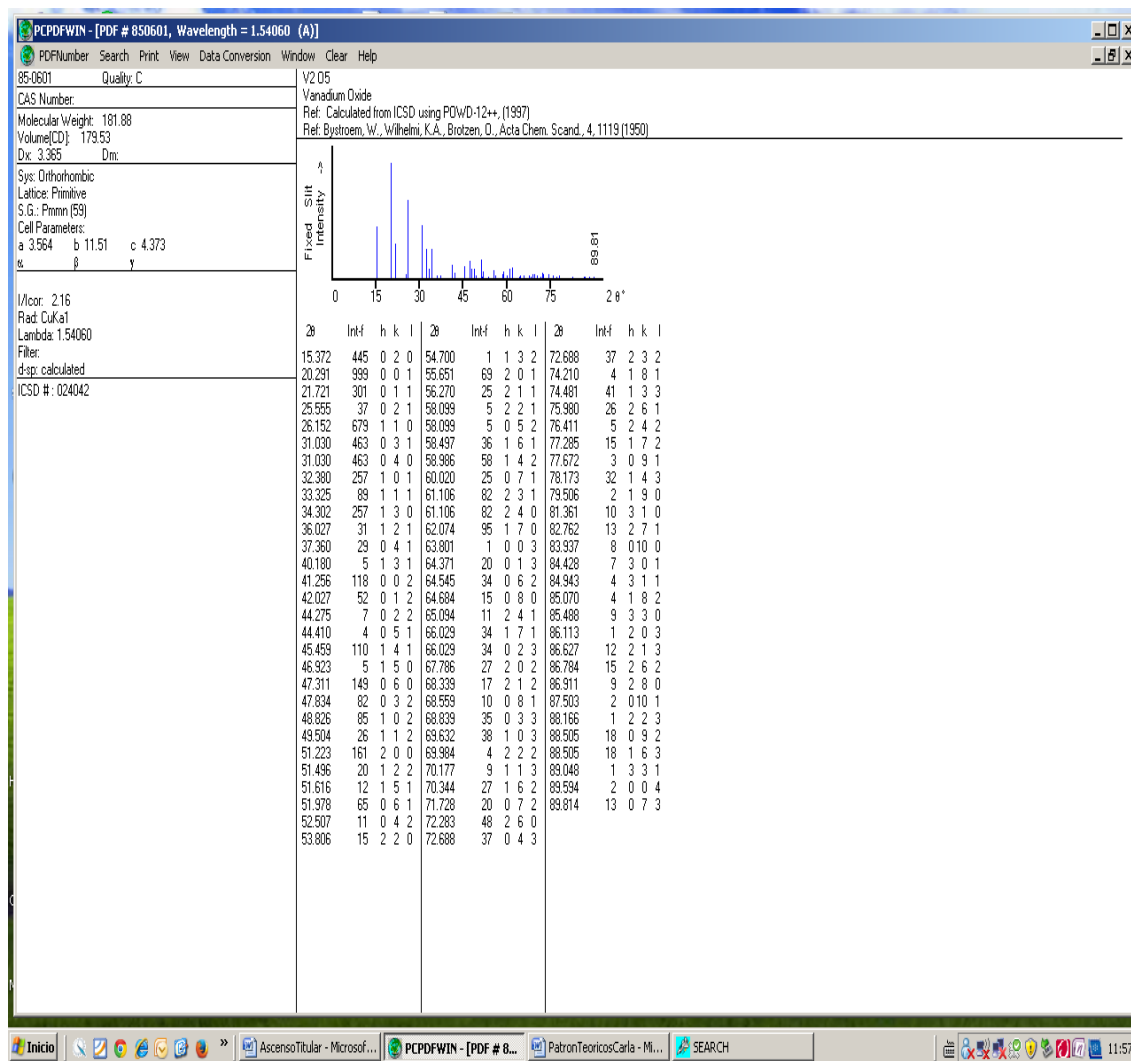


Figura B2. Patrón de DRX teórico correspondiente a un monocristal de V_2O_5 ortorrómbico (Tarjeta PDF # 850601)

Anexo C

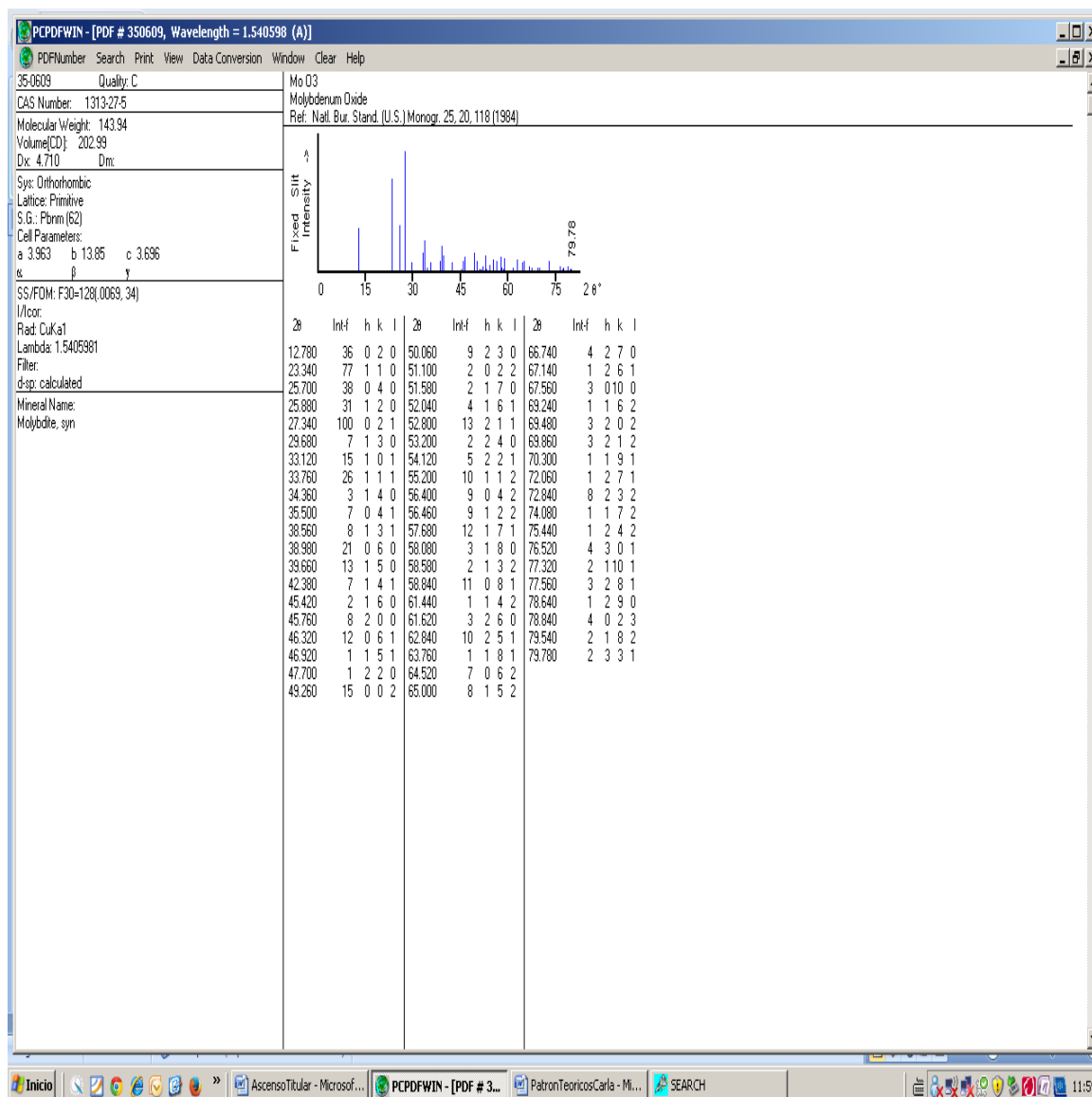


Figura C1. Patrón de DRX teórico correspondiente a un monocristal de MoO_3 ortorrómbico (Tarjeta PDF # 350609)

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	Preparación y Caracterización De Catalizadores MO-V Modificados Con Fósforo Soportados En Tamices Moleculares Del Tipo MCM-41 y MMS y Su Actividad Catalítica En La Hidrodesulfuración Del Tiofeno
---------------	--

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Abanto R. Carla M	CVLAC	18.416.150
	e-mail	carlaabanto@gmail.com
	e-mail	carlangel@hotmail.com

Palabras o frases claves:

Catalizadores
Tamices moleculares
Catálisis
Hidrodesulfuración

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

Se prepararon materiales mesoporosos puros de óxido de silicio MMS y MCM-41, que fueron utilizados como soportes en la síntesis de catalizadores, con molibdeno como fase activa y promovidos con vanadio (en una proporción 10-3%, respectivamente) usando el método de impregnación incipiente sucesiva. Estos catalizadores fueron sometidos a un pretratamiento de sulfuración e inmediatamente usados en la reacción de HDS de tiofeno. La caracterización por medio de difracción de rayos X mostró patrones característicos de estos materiales, con un colapso parcial de la estructura. Mediante análisis de área superficial por el modelo de Brunauer-Emmett-Teller se pudo observar una disminución considerable en las áreas, una vez impregnados los metales sobre los soportes. Las isothermas mostradas por los catalizadores fueron de tipo IV. Los espectros infrarrojos mostraron las bandas características de los soportes utilizados con disminución en la intensidad de estas bandas conforme aumentaba en los catalizadores el porcentaje de fósforo. Todos los catalizadores fueron activos para la reacción de HDS, siendo los catalizadores soportados en MMS los que presentaron mayor porcentaje de conversión de tiofeno.

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail									
Bastardo, Ernesto	ROL									
	CA		AS		TU	X	JU			
	CVLAC									
	e-mail									
e-mail										
Velasco, Euclides	ROL									
	CA		AS		TU		JU	X		
	CVLAC									
	e-mail									
e-mail										
Mago, Fernando	ROL									
	CA		AS		TU		JU	X		
	CVLAC									
	e-mail									
e-mail										

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2016	04	21
------	----	----

Lenguaje: SPA

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis-AbantoCarla.docx	Aplication/word

Alcance:

Espacial: NACIONAL (Opcional)

Temporal: TEMPORAL (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura

Área de Estudio: Química

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

UNIVERSIDAD DE ORIENTE

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
SISTEMA DE BIBLIOTECA
RECIBIDO POR *Martínez*
FFCHA 5/8/09 HORA 5:30

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

Juan A. Bolaños Cunele
JUAN A. BOLAÑOS CUNELE
Secretario



C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

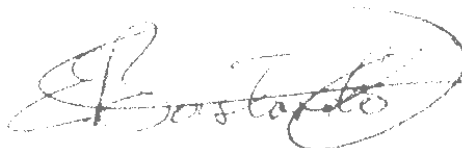
Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.



Carla María Abanto Ríos

Autor



Ernesto Bastardo

Asesor