



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

ESTUDIO DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE CoMo
MODIFICADOS CON FÓSFORO SOPORTADOS EN TAMICES
MOLECULARES MESOPOROSOS MCM-41 PURO DE ÓXIDO DE SILICIO Y
SU APLICACIÓN EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN
(Modalidad: Investigación)

CELIANA DEL CARMEN TURBAY CÓRDOVA

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

CUMANÁ, 2009

ESTUDIO DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE CoMo
MODIFICADOS CON FÓSFORO SOPORTADOS EN TAMICES
MOLECULARES MESOPOROSOS MCM-41 PURO DE ÓXIDO DE SILICIO Y
SU APLICACIÓN EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN

APROBADO POR:

Dr. Ernesto Bastardo
Asesor Académico

Dr. Félix Bravo
Jurado Principal

Dr. Oscar González
Jurado Principal

INDICE

AGRADECIMIENTO	i
DEDICATORIA	iii
LISTA DE TABLAS	v
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	vii
RESUMEN.....	viii
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Generalidades sobre catalizadores heterogéneos utilizados en la industria petrolera.	2
1.2 Procesos de hidrotratamiento.....	5
1.2.1 Hidrodesulfuración y su importancia	7
1.3 Técnicas de caracterización de catalizadores heterogéneos	11
1.3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	11
1.3.2 Medidas de área superficial por el Método de Brunauer, Emmett y Teller (BET).....	12
1.3.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	13
1.3.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET)	14
1.4 Antecedentes.....	15
1.5 Materiales porosos	17
1.5.1 Materiales mesoporosos M41S.....	18
1.5.2 Síntesis y mecanismo de formación del material MCM-41.	19
METODOLOGÍA	22
2.1 Síntesis de los catalizadores soportados	22
2.1.1 Síntesis del soporte MCM-41 puro de óxido de silicio	22
2.1.2 Síntesis de los catalizadores 3-12% CoMo modificados con fósforo en proporciones 0, 1, 2 y 3% m/m soportados sobre el material MCM-41 puro de	

óxido de silicio.....	23
2.2 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores soportados.....	23
2.2.1 Difracción de rayos X (DRX).....	24
2.2.2 Medidas de área superficial (BET).....	24
2.2.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	24
2.2.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET).....	24
2.3 Medidas de actividad catalítica.....	25
2.3.1 Pre-tratamiento.....	26
2.3.2 Reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.....	26
2.2.3 Actividad catalítica y porcentaje de conversión.....	26
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	27
3.1.1 Patrones de DXR del soporte MCM-41.....	27
3.1.2 Patrones de DRX de los catalizadores soportados.....	28
3.2 Análisis textural.....	29
3.2.1 Isotermas de adsorción.....	30
3.2.2 Área superficial mediante el método de BET.....	32
3.2.3 Diámetro y volumen de poro.....	33
3.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	34
3.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	37
3.5 Actividad catalítica y porcentaje de conversión.....	38
3.5.1 Efecto del fósforo en la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de HDS de tiofeno.....	39
CONCLUSIONES.....	43
BIBLIOGRAFÍA.....	45
APÉNDICES.....	49
ANEXO.....	52

AGRADECIMIENTO

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos:

Al Departamento de Química de la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, por ofrecer sus instalaciones para mi formación profesional.

Al Dr. Ernesto Bastardo, tutor académico, cuyas sugerencias y conocimientos hicieron posibles la realización de este trabajo, además por ser un gran amigo.

A mis profesores, quienes hicieron posible mi formación académica durante mi carrera, en especial a Maj Britt Mostue, Daniel y Marcos Loroño por su ejemplo de profesionalidad que nunca olvidaré.

Al Dr. Joaquín Brito, al Lic. Alberto Albornoz del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) y a la Ing. Yraida Díaz por su entrenamiento y amistad durante mi estadía en el IVIC.

A los TSU Oscar Zorrilla y Pablo Quiroz del Lab. Geológico de la refinería “El Chaure”, PDVSA-PLC. Al TSU José Luís Prin del Instituto de Investigaciones en Biomedicinas y Ciencias Aplicada y al Dr. Simón Yúnes de INTEVEP.

A mis queridos hermanos académicos, Pablo Ramírez y Rossismar Morey, quienes lucharon a mi lado durante toda la carrera, brindándome todo su apoyo, cariño, amistad y comprensión en aquellos momentos en los cuales necesitaba de una mano amiga, espero poder conservar su amistad aun más allá de las fronteras de la vida.

A mis compañeras de Laboratorio de Química de Superficie, Zenaida Barroyeta y Felitza Guerra, gracias por su amistad, comprensión y momentos compartidos durante todo este tiempo.

A mis compañeros del laboratorio de suelo, Surima Dakdouk, Larenys Romero, Octavio Sanguinetti, con los cuales he compartidos muchos momentos especiales.

También quiero agradecer a mis amigos y compañeros de estudios Ana Melissa Escalona, David Márquez, Andrileydis Ortiz, José Gregorio Brito, Frederys Hernández, Haidetty Villarroel y Luis Malavé, que con dedicación y empeño logramos superar las metas establecidas.

Y a todas aquellas personas que de una u otra manera me apoyaron.

A todos, de corazón, Gracias.

DEDICATORIA

Durante estos cinco años de lucha constante, de gratas vivencias, de momentos de éxitos y también de angustias y desesperanza para poder cumplir mis objetivos y así poder alcanzar uno de mis mas grandes anhelos, culminar mi carrera, los deseos de superarme y de lograr mi meta eran tan grandes que logre vencer todos los obstáculos y es por ello que debo dedicar este triunfo a quienes en todo momento me llenaron de amor y apoyo.

A Dios Todopoderoso por iluminarme el camino a seguir y que siempre está conmigo en los buenos y sobre todo en los malos momentos.

A mis padres, quienes me dieron la vida y supieron guiarme por el buen camino.

A mi hermana Karen Turbay, pilar fundamental en mi vida, digna de ejemplo de trabajo y constancia, quien me ha brindado todo el apoyo necesario para alcanzar mis metas y sueños, y ha estado allí cada día de mi vida, compartiendo los buenos y los malos momentos desde el día en que nací.

A mi abuela Celia Córdova, que aunque ya no está, siempre tendrá un espacio en mi corazón, donde se mantendrá viva en mis recuerdos.

A mis tías por todo el cariño y apoyo, que me han brindado durante todo este tiempo.

A mis primos y a mi hermanito Pablo Turbay, espero ser un ejemplo a seguir

para todos ustedes.

A mi gran amiga, Rosa Virginia Guerra y a su hermano José Luis Guerra quienes han sido unos hermanos para mí, con los cuales he compartido tantos momentos, y sé que puedo contar con ellos al igual que ellos conmigo.

Especialmente a mi persona, que con esfuerzo y dedicación pude vencer todos los obstáculos que se presentaron durante el desarrollo de mi carrera.

Los quiero mucho a todos, mil gracias.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Procesos de hidrotratamiento usados por la industria de refinación del petróleo.....	7
Tabla 2. Algunos tipos de compuestos de azufre presentes en el petróleo.....	9
Tabla 3. Valores de área superficial para los distintos materiales preparados. .	32
Tabla 4. Valores del diametro y volumen de poro para los distintos materiales preparados.	33
Tabla 5. Valores de energía de enlace de Co para los catalizadores modificados con fósforo.	35
Tabla 6. Valores de energía de enlace de Mo para los catalizadores modificados con fósforo.	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismos de reacción propuestos para la HDS de tiofeno.....	11
Figura 2. Estructuras de los miembros de la familia M41S.....	19
Figura 3. Proceso de síntesis del material mesoporoso MCM-41.....	20
Figura 4. Sistema empleado para el pretratamiento de sulfuración y la reacción de HDS de tiofeno.....	25
Figura 5. Patrones de DRX del material MCM-41 (a) antes de calcinar y (b) calcinado	28
Figura 6. Patrones de DRX de las fases óxicas de los catalizadores CoMoP/MCM-41 (a) 0%P (b) 1%P (c) 2%P (d) 3%P	29
Figura 7. Isotermas de adsorción del material MCM-41 puro de óxido de silicio.....	30
Figura 8. Isotermas de adsorción de los catalizadores CoMoP/MCM-41 0%P (b) 1%P (c) 2%P (d) 3%P.	31
Figura 9. Espectros fotoelectrónicos del cobalto de los catalizadores CoMoP/MCM-41 modificados con fósforo.....	34
Figura 10. Espectros fotoelectrónicos del molibdeno de los catalizadores CoMoP/MCM-41 modificados con fósforo	35
Figura 11. Micrografía de transmisión de material MCM-41.....	37
Figura 12. Micrografías de los catalizadores CoMoP/MCM-41 (A) 0% P (B) 1% P.	38
Figura 13. Actividad catalítica en HDS de tiofeno de los catalizadores 3-12-X% CoMoP/MCM-41.....	40
Figura 14. Porcentajes de conversión de los catalizadores 3-12-X% CoMoP/MCM-41 y catalizador comercial.	41

LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Brunaüer-Emmett-Teller
CLT	Cristal Líquido Templante
DRX	Difracción de Rayos X
HDS	Hidrodesulfuración
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MCM	Mobil Crystalline Material
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X
DBT	Dibenzotiofeno

RESUMEN

Se sintetizaron catalizadores bimetalicos de CoMo, modificados con fósforo, a diferentes porcentajes en masa, soportados sobre MCM-41 puro de óxido de silicio, usando el método de impregnación incipiente sucesiva. Los catalizadores obtenidos fueron sometidos a un pretratamiento de reducción-sulfuración, para luego estimar su actividad catalítica en la reacción de hidrosulfuración de tiofeno. Los análisis por difracción de rayos X mostraron que el MCM-41 de partida presentó un patrón de cuatro reflexiones, características de la estructura hexagonal de este material. También, esta técnica arrojó que en los sistemas catalíticos las fases predominantes fueron MoO_3 y P_2O_5 . El análisis de área superficial realizado por el método de BET reveló una disminución del área superficial de los catalizadores, respecto al soporte MCM-41 puro de óxido de silicio, mostrando valores entre 512 y 662 m^2/g . Los catalizadores obtenidos mostraron isotermas de adsorción del Tipo IV, lo cual indicó la retención de la estructura mesoporosa. Los análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X mostraron que los metales cobalto y molibdeno se encontraban en sus estados de oxidación más estable, Co^{2+} y Mo^{6+} , respectivamente, así como la presencia de estos metales en la superficie del soporte. Sin embargo, no se pudo observar la presencia de las señales del fósforo, posiblemente, debido a la migración de éste hacia la matriz de los poros. Todos los catalizadores fueron activos en la reacción de hidrosulfuración del tiofeno, y se observó un efecto inhibitor de la reacción mediante la presencia de fósforo. La mayor actividad la obtuvo el catalizador de CoMo/MCM-41 sin fósforo.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, una de las áreas que ha logrado mayor avance tecnológico, sobretodo en la industria de refinación de petróleo, ha sido la catálisis (1). La catálisis es una rama de la cinética química que estudia los fenómenos donde interviene un catalizador, el cual es una sustancia capaz de afectar la rapidez de la reacción, cambiando su naturaleza química mediante un número ininterrumpido de pasos elementales, hasta una última etapa en la cual se regenera en su forma original (2).

Los catalizadores tienen como función disminuir la barrera de energía potencial que los reactantes deben superar para formar productos. Los cambios por catálisis pueden ser homogéneos o heterogéneos. En la catálisis homogénea, el catalizador y el sustrato se encuentran en el mismo estado de agregación, o en una fase común. A este tipo pertenecen las reacciones gaseosas con catalizador gaseoso y las reacciones en disolución, cuando el catalizador y el sustrato están disueltos en el mismo disolvente. 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 (3).

Hoy en día, se utiliza una amplia gama de catalizadores, pero entre todos, los de mayor repercusión económica son los catalizadores heterogéneos por presentar características de actividad, selectividad y durabilidad que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperatura muy diversas. Los catalizadores heterogéneos preferentemente se aplican en la industria petrolera, debido a la facilidad que tienen de separarse naturalmente de los productos de reacción (4).

1.1 Generalidades sobre catalizadores heterogéneos utilizados en la industria petrolera.

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. Entre los componentes más utilizados, se encuentran el molibdeno y el tungsteno. 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 por gramo elevada. 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, hierro y cobalto (5).

Existe una variedad de métodos para la preparación de catalizadores; la escogencia de uno de ellos influye en el comportamiento del catalizador final, puesto que las características del catalizador vienen dadas por toda su historia previa de preparación. En general, los métodos de preparación pueden presentarse como una serie de etapas elementales u operaciones tecnológicas, en los cuales los sólidos sufren diversos tratamientos que influyen sobre las propiedades finales de la fase catalítica (6). Los métodos más utilizados en la preparación de catalizadores son:

Método de síntesis directa: El cual consiste en incorporar la fuente del metal,

directamente con el surfactante, de tal manera que este quede atrapado en la estructura del material poroso. Esta técnica presenta desventajas, porque el metal, al estar dentro de la matriz, puede generar sitios activos poco accesibles a los reactivos para el proceso de reacción (7).

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 modifica alguna de las condiciones como el pH, para provocar la precipitación del agente activo sobre el soporte (8).

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 liofobo ó liofilo, se formará un verdadero precipitado o una estructura tipo gel (9).

Método de fusión térmica: Consiste, como su nombre lo indica, en la fusión de los componentes del catalizador (incluyendo promotores) en un horno eléctrico a una temperatura aproximada de 1600 °C. Seguidamente, se enfría y la mezcla sólida es pulverizada para darle el tamaño de partícula deseado. En esta etapa, el catalizador tiene una porosidad muy baja que es incrementada de manera significativa por la reducción que ocurre en el reactor (9).

Método de impregnación incipiente: La técnica se fundamenta en el contacto del soporte preparado con una solución de sal de la especie catalítica, bajo tratamiento térmico hasta sequedad. La posterior calcinación descompone la sal y produce la deshidratación de la superficie del soporte, quedando el metal de interés como agente activo a nivel superficial. De éste proceso se obtienen materiales donde

el metal está disponible sobre la superficie del sólido, generando sitios activos más disponibles. Además, el proceso de desmetalización es casi nulo, induciendo un menor tiempo de exposición durante la calcinación. La escogencia del método a utilizar influye en el comportamiento del material final, y sus características vienen dadas por la técnica de preparación con la cual se realicen (7).

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 (10).

La actividad de un catalizador puede definirse como la cantidad de reactantes que se transforma (en determinadas condiciones operacionales que incluyen temperatura y presión) al entrar en contacto con el catalizador. Evidentemente, un catalizador que presenta una actividad elevada, permitirá llevar a cabo la reacción a menores temperaturas, presiones convenientes y menor tiempo de contacto; como resultado, se minimizan posibles degradaciones térmicas, lo cual disminuye el aporte de energía y puede reducirse el tamaño del reactor (11). Se entiende por selectividad de un producto determinado la cantidad del mismo obtenida en relación al total de reactante transformado. Sin duda, la selectividad es uno de los factores de mayor importancia en la consideración de un catalizador, mientras que la estabilidad está relacionada directamente con la vida útil del catalizador. Se dice que un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantiene casi invariable frente al tiempo de utilización. La fuerte estabilidad de un catalizador implica una fuerte resistencia a los llamados venenos frecuentemente presentes en la corriente de reactivos que deben transformarse (1). En general, puede afirmarse que la selección adecuada de la especie activa de un catalizador constituye el fundamento del diseño correcto del mismo. Tanto la actividad como la selectividad y la vida del catalizador, dependerán

en forma directa de la naturaleza de la fase utilizada. Por este motivo, los catalizadores suelen utilizarse según las características de las fases activas que los componen. En este aspecto se distingue dos grandes grupos. El primero, los forman los elementos y compuestos que presentan propiedades de conductores electrónicos, mientras que en el segundo están agrupados los sólidos carentes de electrones libres (12).

La relación entre la industria y la catálisis ha promovido avances en distintas tecnologías, donde lo más conocido está vinculado a la producción de combustibles, así como otros derivados del petróleo. En la actualidad, muchas de las investigaciones realizadas van dirigidas a la preparación de catalizadores selectivos para los procesos químicos más importantes, incrementándose las posibilidades de síntesis de nuevas sustancias y consiguiéndose un mayor rendimiento económico en la industria química moderna (13).

1.2 Procesos de hidrotratamiento

A causa de la alta densidad energética y las formas físicas convenientes, en el presente, los productos del petróleo están siendo consumidos en grandes cantidades y este consumo continuo crece de manera alarmante, como consecuencia de la alta demanda de energía que existe actualmente a nivel mundial. Inevitablemente, esto trae como consecuencia un mayor impacto global en el ambiente, debido a la presencia de elementos como azufre, nitrógeno, carbono, algunas olefinas e hidrocarburos aromáticos presentes en el petróleo que, al ser quemados, producen óxidos contaminantes (14). Estos óxidos tienen sus orígenes, tanto en el proceso de refinación del petróleo, como en el uso que se les da a sus derivados, principalmente la gasolina, utilizada como combustible para los vehículos, en los cuales las emisiones de los gases que se producen, son difíciles de controlar y de monitorear (15).

Una aplicación no convencional de los catalizadores heterogéneos de data reciente es el control de la contaminación ambiental. Algunos de los procesos de refinación que se utilizan en la industria petrolera, como el hidrotratamiento, logran un control indirecto de los contaminantes potenciales presentes en combustibles y lubricantes. Éste 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 avanzada 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 (16).

Actualmente, la protección del ambiente impone normas, cada vez más severas, para el control de los contaminantes atmosféricos y, por consecuencia, impone una reducción drástica de la concentración en compuestos de azufre, nitrógeno, metales y compuestos aromáticos en los combustibles para transporte (17). Para enfrentar tales exigencias, se ha desarrollado un grupo de procesos para la refinación del petróleo, los cuales han sido ampliamente usados para satisfacer las demandas ambientales, y han mejorado la calidad de los productos finales del mismo. Tales procesos se conocen con el nombre de hidrotratamiento o hidroprocesamiento (18).

El término hidrotratamiento se usa, comúnmente, para referirse a la eliminación de heteroátomos (S, N, y O) y metales (V, Pb) 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 se saturan hidrocarburos insaturados, puesto que, como concepto clásico, se tiene que el hidrotratamiento es la remoción del heteroátomo de la molécula que lo contiene (19). El hidrotratamiento involucra dos grandes grupos; el primero de ellos es la hidroconversión, la cual se define como la capacidad de transformar la estructura de las moléculas orgánicas, que convierten los crudos pesados en productos livianos (20). El segundo de ellos corresponde a la purificación, y comprende

fundamentalmente a la hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos. Ésta última consiste en la ruptura del enlace que contiene el heteroátomo, teniendo en cuenta este objetivo se clasifican como subprocesos de hidrotratamiento como se muestra en la Tabla 1. Todos estos procesos son competitivos y ocurren de manera simultánea (21).

Tabla 1. Procesos de hidrotratamiento usados por la industria de refinación del petróleo.

PROCESO	TRATAMIENTO
Hidrodeshidrogenación (HDN)	Remoción de nitrógeno de una molécula orgánica nitrogenada en presencia de hidrógeno
Hidrodeshulfuración (HDS)	Eliminación de azufre de una molécula orgánica sulfurada en presencia de hidrógeno
Hidrodeshidroxigenación (HDO)	Remoción de oxígeno de una molécula orgánica oxigenada en presencia de hidrógeno
Hidrodeshidrometalización (HDM)	Eliminación de metales de una molécula orgánica conteniendo metal en presencia de hidrógeno
Hidrogenación (HID)	Conversión de compuestos insaturados en saturados en presencia de hidrógeno
Hidrocraqueo (HCQ)	Rompimiento de una molécula orgánica larga en otra más corta en presencia de hidrógeno
Hidrodeshidraromatización (HDA)	Conversión de compuestos aromáticos en presencia de hidrógeno

1.2.1 Hidrodeshulfuración y su importancia

Una de las aplicaciones más importantes de los procesos de hidrotratamientos,

lo constituye la hidrodesulfuración (HDS), y se considera como una de las reacciones químicas industriales de mayor importancia a nivel mundial (22). Ésta ha sido una de las principales operaciones catalíticas en la industria petrolera, y la utilización actual de petróleo más pesado, aunada a las nuevas regulaciones ambientales, ha impulsado un desarrollo adicional en la HDS en los últimos tiempos.

La hidrodesulfuración es el proceso catalítico de remoción de azufre contenido en varios compuestos orgánicos presentes en los distintos cortes de petróleo, y está regido por la siguiente reacción general (23):

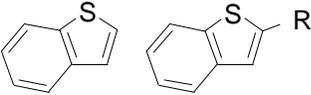
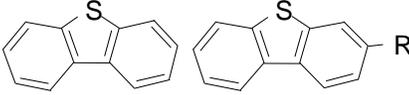
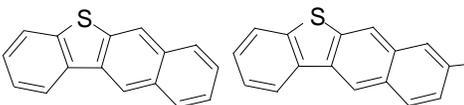
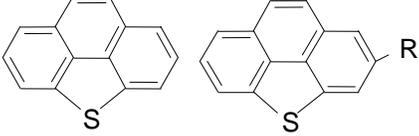


En este proceso, el compuesto orgánico reacciona con hidrógeno en presencia de un catalizador y se elimina el azufre en forma de H_2S (24).

En las reacciones de hidrodesulfuración se conoce que la intervención del catalizador implica una transferencia de electrones entre el organosulfuro y el metal. En este proceso, se sabe que mientras más expuesto esté al átomo del metal, más activo será. En conclusión, el proceso de hidrodesulfuración ocurre sobre los átomos superficiales de la fase activa del catalizador y, en consecuencia, mientras mayor sea el área superficial disponible con fase activa, mas centros activos serán accesibles y la catálisis será óptima. Cuando se hidrogena el catalizador, se generan vacancias de azufre sobre la superficie, y en estas vacancias se adiciona la molécula del organosulfuro. Por otra parte, existen otras teorías que proponen que el centro activo del catalizador son los átomos utilizados como promotor (Ni o Co). La asociación entre el promotor y el metal se describe como una asociación sinérgica al considerar el fuerte incremento de la actividad del catalizador respecto a las actividades de los componentes separados (25).

Existen varios mecanismos propuestos para las reacciones de hidrodesulfuración, los cuales usan como moléculas modelo tiofeno, benzotiofeno o dibenzotiofeno. Estos compuestos son representativos de los compuestos orgánicos de azufre presentes en el petróleo (26), los cuales se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. 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		R
Benzo[def]dibenzotiofeno		

De todos estos compuestos, el más ampliamente usado como modelo de la reacción de HDS a nivel de laboratorio es el tiofeno, ya que éste y sus derivados sustituidos con sus cadenas alifáticas son los más abundantes en los crudos, además es uno de los compuestos sulfurados menos contaminantes por lo cual se facilita su manejo. La reactividad de HDS depende críticamente del tamaño molecular y de la

estructura del compuesto que contiene azufre (27).

A pesar de ser numerosos los estudios realizados sobre la hidrodeshidrosulfuración de compuestos cíclicos como el tiofeno, no se tiene, hoy en día, una clara idea acerca del mecanismo de HDS. En general, se han propuesto diversos criterios para explicar los productos obtenidos durante la reacción (Figura 1). Una de ellas propone que la hidrogenólisis del enlace C-S, para dar lugar al 1,3 butadieno, el cual 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 hidrodeshidrosulfuración 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 (28).

Los catalizadores de hidrotratamiento, antes de ser utilizados en reacciones de HDS, son sometidos a un pretratamiento químico y físico, con el objetivo de promover la formación de la fase activa. La activación puede obtenerse por distintos procedimientos, tales como reducción con hidrogeno, sulfuración y métodos acoplados reducción-sulfuración para reacciones de HDS (11). Por lo tanto, es importante comprender el proceso de pretratamiento para así entender el por qué de su actividad, resistencia y estabilidad en el tiempo.

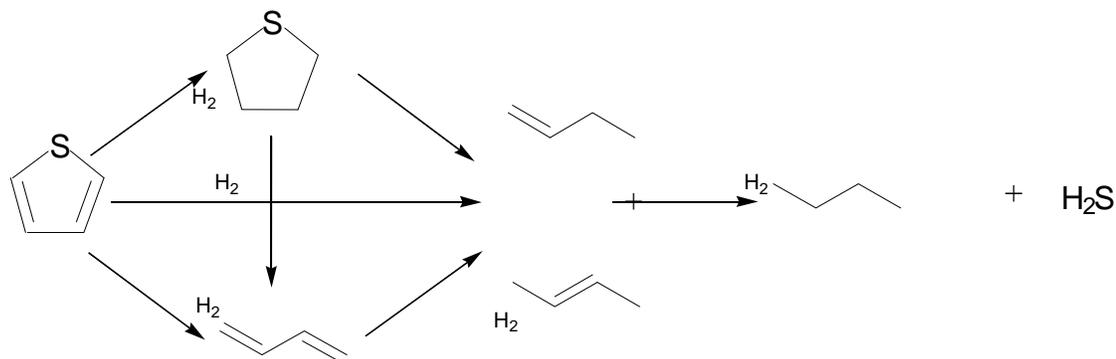


Figura 1. Mecanismos de reacción propuestos para la HDS de tiofeno.

1.3 Técnicas de caracterización de catalizadores heterogéneos

La caracterización de un catalizador, tiene como objetivo predecir o aportar información de sus propiedades, en cualquier proceso catalítico, examinando algunas de sus propiedades fisicoquímicas. Entre los métodos de caracterización comúnmente utilizados se encuentran:

1.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se incide en varias direcciones, debido a la simetría de la agrupación de átomos, y por difracción da lugar a un patrón de reflexiones que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la Ley de Bragg. Esta ley proporciona una representación muy simple del proceso, considerando el fenómeno desde el punto de vista de una reflexión pura en los planos reticulares paralelos de un cristal perfecto, la cual viene dada por la siguiente ecuación:

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

donde:

λ = Longitud de la onda de los rayos X. θ = Ángulo de difracción.
n = Orden de reflexión. d = Distancia entre los planos.

Cada compuesto contiene una serie única de ángulos de difracción de rayos X, que los diferencia de los demás. El registro obtenido en el patrón de difracción contiene toda la información estructural del material en estudio, en forma de distancias interplanares, las cuales son características de cada cristal y vienen dada por la posición y el tamaño de los átomos. También, se puede obtener información de fases cristalinas, para diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra y para estimar el tamaño de las partículas (29).

1.3.2 Medidas de área superficial por el Método de Brunauer, Emmett y Teller (BET)

La teoría de BET conduce a una ecuación con dos constantes. Las suposiciones para utilizar esta teoría son las mismas hechas por Langmuir, sin embargo se asume que la primera monocapa sirve como sitio de adsorción de la segunda capa y así sucesivamente, ignorando todas las interacciones laterales. Se hace también la suposición de que el calor de adsorción, liberado a partir de la segunda capa es igual al calor de adsorción del gas, además la velocidad de evaporación de la segunda capa y subsecuentes capas son iguales. Con todas estas suposiciones, la ecuación de BET se escribe como sigue (30):

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

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

Usando el volumen de la monocapa y la ley de gases ideales, se obtiene el número de moléculas adsorbidas. Con el área de cada molécula, es posible conocer el área disponible para la adsorción, lo cual se conoce como superficie específica, la cual es una propiedad característica de todo sólido, bien sea catalizadores o adsorbentes. Los valores obtenidos se expresan en función de la masa de la muestra en m^2/g (30).

1.3.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica es verdaderamente la base de todos los análisis de superficie. El ensayo de XPS implica la irradiación de una muestra además de un alto vacío, usualmente con una partícula monocromática de rayos X de Al o Mg de baja energía. Los fotoelectrones descargados son detectados como una función de energía por un sector analizador globular electrostática. Cada elemento del espectro es impreso automáticamente y, cuando varios elementos son presentados en la misma fase, éstos pueden ser claramente identificados y sus estados químicos determinados por las bandas de energía de fotoelectrones. 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 (31).

La técnica consiste en medir la energía de los fotoelectrones emitidos de los átomos en la superficie de un sólido expuesto a la radiación de rayos X. El balance de

las energías de los electrones puede describirse de la siguiente manera (31):

$$KE = hv - BE - \theta,$$

donde:

KE = Es la medida de la energía cinética del electrón

hv = Energía de la radiación excitada

BE= La banda de energía del sólido

θ = Ángulo de la radiación incidente

Muchas características hacen a la técnica XPS una herramienta útil; por ser una técnica no destructiva que suministra información sobre el estado químico de la superficie, permite el uso de muestras de casi cualquier forma o tamaño y ofrece una interpretación sencilla de los espectros (31).

1.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La microscopía electrónica de transmisión es una herramienta importante, que permite la caracterización de diversos materiales utilizando un microscopio electrónico con un haz de electrones de alta energía, que interactúa con la muestra. A través del microscopio electrónico de transmisión se pueden obtener mucha información, para analizar y explicar fenómenos que ocurren en una escala de micras, o menores a esta unidad. Además, estos instrumentos pueden ser analíticos incorporándole dispositivos para análisis elemental. Esta técnica es importante en el análisis de materiales, debido a su alto poder de resolución. Las imágenes obtenidas contienen elevada magnificación, alto contraste, diferentes informaciones sobre la geometría, cristalografía, estructura y composición química de la zona de la muestra donde se origina la señal (32).

1.4 Antecedentes

Materiales puros de óxido de silicio mesoporosos que contenían fósforo (P/HMS) fueron utilizados como soportes de los catalizadores de CoMo en hidrotratamiento. Dos series de catalizadores fueron preparadas por la impregnación secuencial y simultánea de soluciones de sales de cobalto y de molibdeno sobre el P/HMS. Las estructuras de las muestras calcinadas y sulfuradas fueron determinadas por varias técnicas (SBET, DRX, Ultravioleta-vis, TPD-NH₃, TPR, FTIR por adsorción de NO y piridina, HRTEM y XPS). La actividad de los catalizadores de CoMo que contenían fósforo fue examinada en la hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT) y comparada con la de un catalizador convencional comercial de CoMo/Al₂O₃. Se encontró que la dispersión de las especies de óxido y de sulfuro Co y Mo dependían de la presencia de fósforo y también de la secuencia de incorporación del Co y Mo, siendo la co-impregnación más favorable que la impregnación secuencial. El análisis de HRTEM de las muestras sulfuradas (673 K) demostró mayor grado de apilamiento de la fase de MoS₂ y la mejor dispersión de la especie de Co y Mo son alcanzados por la co-impregnación. Las pruebas de la actividad revelaron que la incorporación secuencial del Co y Mo es menos eficaz para la eliminación de azufre del DBT que la co-impregnación. Contrariamente a la impregnación secuencial, la presencia de P₂O₅ (hasta 1,5% m/m) en la superficie del soporte es mayor para la eliminación de azufre del DBT que los catalizadores preparados por la co-impregnación, pero la selectividad en esta reacción no se ve afectada por el fósforo y el método de preparación del catalizador (33).

También, se usó como soporte de catalizadores de CoMo materiales silíceo mesoporoso con estructura de agujero de gusano conteniendo titanio, HMS-Ti (relación atómica de Si/Ti = 40) modificado con cantidades variables de fósforo. Los catalizadores fueron preparados por impregnación sucesiva, impregnando primero el Mo. Los soportes y catalizadores se caracterizaron por adsorción-desorción de N₂,

microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, difracción de rayos X, FT-IR, ¹H RMN y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. Los catalizadores fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y su actividad fue comparada con la de un catalizador comercial de CoMo/ γ -Al₂O₃ que contenía fósforo. La caracterización fisicoquímica de P-Ti-HMS, mostró que la presencia de P₂O₅ en la superficie del soporte no modificó su carácter mesoporoso, pero modificaba sus propiedades superficiales. Además, la caracterización de los óxidos presentes en los catalizadores, demostraron que el fósforo favorece la dispersión de las fases activa y aumenta la población de iones octaédricos de Co²⁺ asociados a las especies de Mo. Como resultado, la actividad de HDS fue fuertemente reforzada por la carga de fósforo, que alcanzó un máximo del 0,64% en peso. Este catalizador fue 3,7 veces más activo que el comercial y 2,4 veces más activo que su homólogo libre de fósforo. La mayor actividad de este catalizador fue explicada en términos de características electrónicas específicas de sus fases activas y la exposición más grande de Mo en la superficie del soporte (34).

Los materiales mesoporosos HMS y SBA-15 fueron sintetizados usando dodecilamina y triblock pluronic copolímero como surfactantes respectivamente. El material (P/HMS) fue preparado por la impregnación incipiente, vía húmeda del soporte HMS calcinado, con soluciones acuosas de H₃PO₄. La influencia de los soportes (HMS, P/HMS, SBA-15) y la carga del metal en las estructuras de los soportes y de la superficie de los catalizadores calcinados y sulfurados de CoMo fueron estudiados por una variedad de técnicas, tales como adsorción-desorción del N₂, DRX, TPD-NH₃, TGA, FT-IR de adsorción de NO, HRTEM y XPS. Los datos de textura de los catalizadores confirmaron que la impregnación secuencial con las soluciones salinas de Mo y Co, seguidas por la calcinación no destruían la estructura mesoporosa de estos materiales. Hubo solamente un bloqueo mínimo de los poros por los óxidos metálicos situados dentro de ellos. El análisis de XPS de los catalizadores sulfurados reveló que el catalizador de Co₃Mo₁₀/HMS mostró una

exposición menos superficial del Mo que el $\text{Co}_3\text{Mo}_{10}/\text{SBA-15}$. No obstante, la respuesta catalítica de catalizadores soportados sobre HMS y SBA-15 en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno era similar. También, fue observado que la muestra de $\text{Co}_3\text{Mo}_{10}/\text{P}/\text{HMS}$ mostró una caída en la actividad con respecto a la muestra de $\text{Co}_3\text{Mo}_{10}/\text{HMS}$, debido a la disminución en la superficie específica y a una concentración superficial grande de especies Co^{2+} no sulfuradas en la muestra anterior. El aumento del contenido total del metal a partir del 15 a 19,5% m/m ($\text{Co}_{4.5}\text{Mo}_{15}/\text{P}/\text{HMS}$), llevó al catalizador a comportarse mejor en la conversión de DBT que un catalizador comercial $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la reacción estudiada (35).

Actualmente, la industria petrolera utiliza catalizadores del tipo CoMo y NiMo disperso sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, siendo el primero el catalizador comercial comúnmente denominado Abemarle con 3%Co-15%Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una conversión de 33% al inicio de la reacción, pero en el futuro este tipo de catalizador no podrán satisfacer las exigencias de las regulaciones, dado el efecto decreciente de su actividad. Es por ello que las investigaciones sobre hidrodesulfuración están orientados a modificar la fase activa con algún aditivo (ejm. fósforo), usar metales nobles o metales no convencionales diferentes al sistema Co(Ni)Mo(W), modificar el soporte utilizado tradicionalmente con elementos tales como: boro, fósforo, sodio, flúor y calcio, o cambios por nuevos soportes, con la finalidad de lograr fases más dispersas, aumentar la acidez del catalizador y obtener mayor reducibilidad de los óxidos precursores causada por cambios en la interacción entre la fase activa y el soporte (36).

1.5 Materiales porosos

Los materiales porosos son definidos como sólidos que contienen poros, cavidades o canales disponibles para la difusión de sustratos. Usualmente tienen superficies elevadas, por lo que encuentran aplicaciones como adsorbentes, catalizadores y soportes. La porosidad es medida como la fracción entre el volumen

del poro y el volumen total. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), los ha agrupado en tres clases, de acuerdo con el diámetro de sus poros: macroporosos ($d \geq 50$ nm), mesoporosos ($2 \text{ nm} < d < 50$ nm) y los microporosos ($d \leq 2$ nm) (37). Los materiales macroporosos no poseen amplias aplicaciones, debido a que las dimensiones de sus poros les confieren poca selectividad. Por el contrario, los materiales cristalinos con tamaños de poro del orden de los microporos, lo forman materiales como las zeolitas (silicatos/aluminosilicatos), aluminofosfatos y otros relacionados. Éstos presentan una amplia gama de aplicaciones. El éxito de ellos está relacionado con sus características específicas (38).

Las zeolitas son materiales especiales, poseen cajas o canales de dimensiones moleculares de 0,3 a 1 nm de diámetro. Son capaces de acomodar grandes cantidades de agua y otras moléculas polares en sus espacios intracrystalinos. Juegan un papel importante en catálisis heterogénea, aunque presentan ciertas limitantes, debido a sus estrechos canales de poros y su selectividad en el producto final durante la reacción en sus canales. Recientemente, se han sintetizado nuevos materiales de gran porosidad como el VPI-5, un aluminosilicato con anillos de 18 miembros, así como nuevas familias de tamices moleculares; llamadas SBA-15, M41S, entre otras (39).

1.5.1 Materiales mesoporosos M41S.

Los sólidos mesoporosos se han preparado con el propósito de superar las limitaciones impuestas por el tamaño de los poros de los materiales microporosos, los cuales fueron los más utilizados inicialmente en catálisis. El descubrimiento más excitante durante los últimos años fue la síntesis de silicatos y aluminosilicatos preparados vía cristal líquido. En el año 1992, los investigadores de la Mobil Oil Corporation reportaron un nuevo concepto en la síntesis de tamices moleculares, dando origen a la familia denominada M41S. Esta familia posee las características esenciales de un buen sólido catalítico: estructura topológica ordenada, estrecha

distribución de poros, alta área superficial específica y diámetro de poro adecuado para poder procesar sustratos voluminosos, que los hacen adecuados para diversas aplicaciones en catálisis ácida, básica o redox.

La familia M41S está constituida por tres miembros: MCM-41 (arreglo hexagonal de poros conectados, con patrones de difracción de rayos X de 4 a 7 reflexiones), MCM-48 (arreglo cúbico con patrones de difracción de rayos X de ocho reflexiones) y el MCM-50 (arreglo laminar inestable), como se observa en la Figura 2. De esta familia destaca el MCM-41, por poseer alta área superficial (entre 700-1200 m²/g), poros de diámetro entre 2-10 nm y por su amplia participación como soporte catalítico en múltiples procesos industriales. Estos materiales fueron sintetizados empleando agregados moleculares auto-ensamblados, o ensamblados supra-moleculares, como agentes directores de la estructura (37).

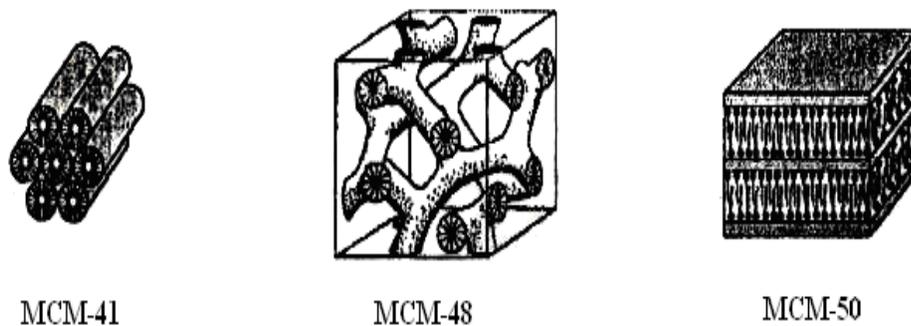


Figura 2. Estructuras de los miembros de la familia M41S.

1.5.2 Síntesis y mecanismo de formación del material MCM-41.

La síntesis original del MCM-41 se realizó en agua y en medio alcalino (pH \approx 9), utilizando surfactantes que actúan como moldes, formando un material orgánico-inorgánico ordenado (6). Estos son preparados por la interacción de un surfactante de

tipo catiónico $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3X^-$ ($X = Br^-, Cl^-$), y una fuente inorgánica (SiO_2), de naturaleza aniónica en solución acuosa, originando así un montaje electrostático (S^+I^-). En el caso del MCM-41, existe un arreglo hexagonal de poros (conocido también como estructura de panal de abejas) muy bien definido, debido a las fuertes interacciones electrostáticas entre el surfactante y la fuente inorgánica. El mecanismo de formación se conoce como cristal líquido templante (CLT), el cual se muestra en la Figura 3.

En la figura se pueden observar las dos vías de formación propuestas inicialmente: En la primera vía se propone que la mesofase hexagonal es formada antes de la adición de la especie inorgánica, rodeando la mesofase, sin intervenir en la formación de la misma. Este camino fue rechazado, debido a que para que esto ocurra la concentración de surfactante en la solución debe ser muy alta, y en la síntesis este está en muy bajas concentraciones. En la segunda vía la fuente inorgánica rodea cada una de las micelas de surfactante individualmente, participando en la formación de la mesofase y en la compactación final de las micelas. La calcinación final produce tubos de sílice libres de surfactante (40).

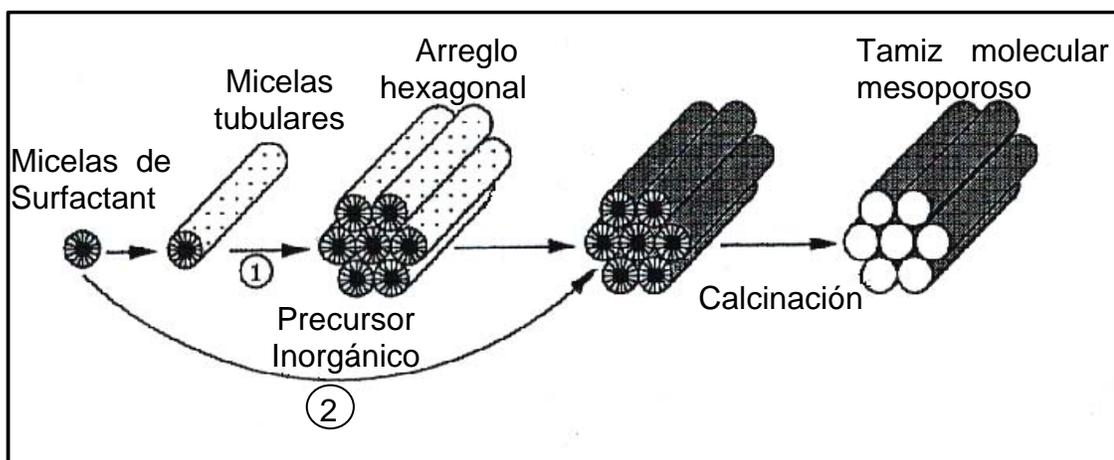


Figura 3. Proceso de síntesis del material mesoporoso MCM-41.

La fase MCM-41 consiste, como se ha indicado anteriormente, en canales ordenados hexagonalmente que tienen paredes de sílice amorfa. El material MCM-41 puro de óxido de silicio es inerte químicamente, lo que limita su aplicación como catalizador por sí solo (41). 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.

Es por ello que el principal interés de este trabajo de investigación fue sintetizar catalizadores bimetálicos de CoMo modificados con fósforo, con diferentes proporciones, soportados en tamices moleculares mesoporosos MCM-41 puros de óxido de silicio, puesto que éstos poseen un amplio tamaño de poros y una gran área superficial (alrededor de los 1000 m²/g), características que permiten una mejor dispersión de la fase activa y ser más activos catalíticamente en el proceso de hidrodesulfuración que los catalizadores convencionales.

METODOLOGÍA

2.1 Síntesis de los catalizadores soportados

La síntesis de los catalizadores estuvo dividida en dos partes; la primera involucró la preparación del soporte MCM-41. La segunda parte correspondió a la impregnación de las sales de molibdeno y cobalto y del ácido fosfórico. Los reactivos, materiales y gases necesarios se muestran en el Apéndice A.

2.1.1 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 disolución total. Luego se añadió 12 g de sílice lentamente y bajo agitación magnética constante a 70°C. Seguidamente, se dejó que la mezcla se enfríe hasta temperatura ambiente. Aparte, en otro beaker se colocaron 150 ml de agua desionizada y se le adicionaron 15 ml de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) al 25% con agitación constante. Después, muy lentamente, se agregaron 18,65 g del surfactante, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTABr), hasta obtener una solución clara, y se dejó en agitación por media hora a 70°C. Una vez que el surfactante estuvo totalmente disuelto, se le añadió la solución fría de NaOH/SiO₂, poco a poco, bajo agitación magnética. Luego, se ajustó el pH de la mezcla con la adición de ácido sulfúrico diluido y se dejó agitar 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 una 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 (40).

2.1.2 Síntesis de los catalizadores 3-12% CoMo modificados con fósforo en proporciones 0, 1, 2 y 3% m/m soportados sobre el material MCM-41 puro de óxido de silicio.

Las cantidades necesarias de las sales de los metales y del ácido fosfórico que fueron impregnados sobre el soporte se muestran en el Apéndice B. Para la síntesis de los catalizadores, se utilizó el método de impregnación incipiente sucesiva. Se pesó una cantidad conocida 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 desionizada. A la solución obtenida se le agregó 2,5 g del soporte y se agitó continuamente con una varilla de vidrio a 70°C en una plancha de calentamiento hasta total sequedad. Posteriormente, el sólido resultante se dejó secar en la estufa a 70°C durante toda la noche, luego se calcinó en una mufla a 550°C por 5 horas. A continuación, se pesó una cantidad de acetato de cobalto tetrahidratado $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$, y se disolvió en 50 ml de etanol absoluto. Se le agregó a esta solución el sólido calcinado anteriormente conteniendo el molibdeno, y cuando el solvente se evaporó a la mitad, se le adicionó a la suspensión la cantidad necesaria de ácido fosfórico (H_3PO_4), siempre manteniendo la agitación constante con varilla de vidrio a 70°C. Cuando el solvente se eliminó, el sólido se colocó en una estufa a 70°C por toda la noche y se calcinó a 550°C por 5 horas. Así, se obtuvieron los catalizadores de 3-12% CoMo modificados con fósforo a las diferentes proporciones (42).

2.2 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores soportados

La caracterización de estos materiales tiene como finalidad explicar las propiedades y las características responsables de la eficiencia del sólido en un determinado proceso catalítico. Estas técnicas proporcionan información acerca del

tamaño de las partículas, el área superficial y la estructura química. Las técnicas de caracterización que se utilizaron en este estudio son las siguientes:

2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Esa técnica suministró información sobre las fases cristalinas de los catalizadores sintetizados. Se empleó, para ello, un difractómetro marca Phillips modelo PW 3710 con radiación $\text{CuK}\alpha_1 = 1,5418 \text{ \AA}$ y una velocidad de paso de $0,02^\circ/\text{segundo}$, usando un barrido de $1-10/2\theta$ y $20-50^\circ/2\theta$.

2.2.2 Medidas de área superficial (BET)

El área superficial de los soportes y catalizadores se determinaron por el método de adsorción de gas de Brunauer-Emmett-Teller basado en la adsorción física de nitrógeno en un rango de presión relativa comprendida entre 0,1 y 0,3. Para ello, se utilizó un equipo ASAP 2010 Micromeritics.

2.2.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se utilizó un equipo VG-Escalab, modelo 220-XL, empleando radiación de $\text{K}\alpha$ del magnesio y la señal de C 1s a 284,6 eV. Esta última se empleó como estándar interno para determinar las energías de enlace de los elementos bajo estudio. Esta técnica suministró información sobre la composición superficial y los estados de oxidación de los elementos de cobalto y molibdeno constituyentes de los catalizadores.

2.2.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

A través de esta técnica, se obtuvieron imágenes aumentadas de los materiales,

utilizando los electrones primarios que las atraviesan. La muestra para el análisis fueron preparadas tomando 0,2 g aproximadamente de los materiales y mezcladas con 2 ml de etanol absoluto. Luego, se depositó una gota de la solución sobre una rejilla de Cu. Se utilizó un microscopio electrónico modelo H-600 marca Hitachi de 100 kV.

2.3 Medidas de actividad catalítica

Esta se llevó 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 la Figura 4).

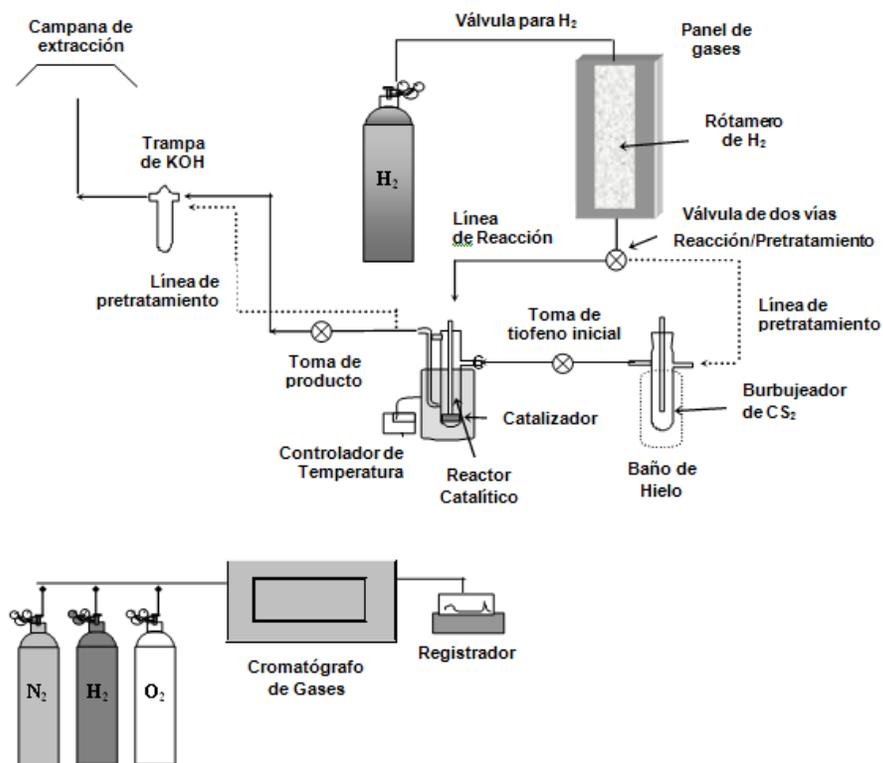


Figura 4. Sistema empleado para el pretratamiento de sulfuración y la reacción de HDS de tiofeno.

2.3.1 Pre-tratamiento

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 CS₂ de 100 ml/min, a una temperatura de 300°C durante 2 horas.

2.3.2 Reacción de hidrosulfuración de tiofeno

La actividad de hidrosulfuración (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 400°C. Para ello, se empleó un reactor de flujo continuo. La reacción se siguió 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.

2.2.3 Actividad catalítica y porcentaje de conversión

La actividad catalítica y porcentaje de conversión, se determinaron, mediante una hoja de cálculos suministrada por el laboratorio de fisicoquímica de superficie del centro de química del Instituto Venezolano de Investigaciones científicas. La hoja de cálculo se muestra en el Apéndice C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los materiales sintetizados fueron caracterizados, a través de: difracción de rayos X, área superficial por el modelo de Brunauer-Emmett-Teller, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. A continuación se presentan los resultados obtenidos:

3.1 Difracción de rayos X (DRX)

El ordenamiento estructural del soporte y la identificación de las fases metálicas y fósforo presentes en las muestras catalíticas se determinaron por medio de difracción de rayos X.

3.1.1 Patrones de DXR del soporte MCM-41

Los análisis por DRX del material MCM-41, antes y después de calcinar, se muestran en la Figura 5. En ambos patrones, son visibles cuatro reflexiones, una de mayor intensidad en el plano (100) y tres de menor intensidad en los planos (110), (200) y (210) las cuales son atribuidas a una estructura hexagonal. Este es el patrón característico del material MCM-41, confirmándose con ello su obtención, con un alto orden estructural, evidencia del gran número de reflexiones presentadas. Si se compara el patrón (a) con el patrón (b), se nota que el MCM-41 sin calcinar presenta reflexiones poco definidas y de menor intensidad, lo que indica que el material es más desordenado, debido a la presencia del componente orgánico. Cuando ocurre la calcinación, patrón (b), el surfactante se elimina, dejando los poros libres, produciendo una mayor condensación entre los átomos de silicio, originando una mejor compactación entre las fuentes inorgánicas que rodean las micelas, aumentando

el orden en la mesofase final. También, se puede observar una contracción de la estructura, producto de la mejor compactación de la mesofase final al eliminarse el surfactante. Este efecto es visto por el corrimiento de las reflexiones hacia valores mayores de ángulos de reflexión en el material calcinado.

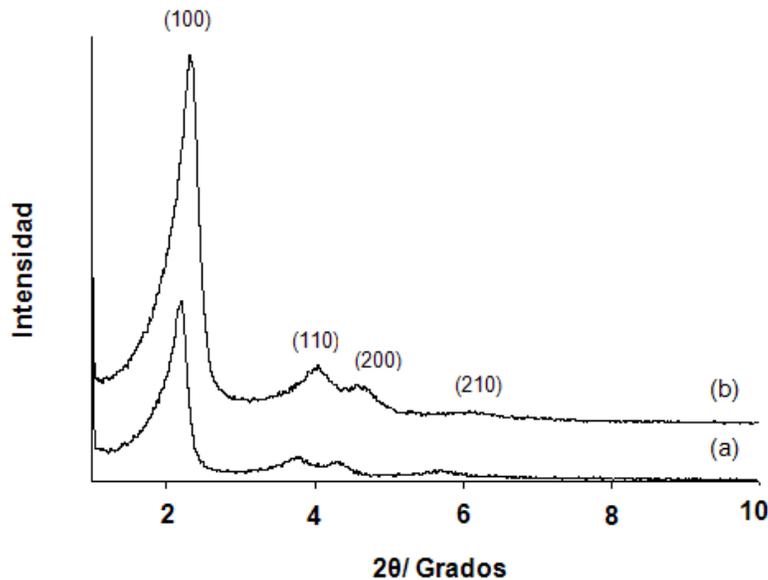


Figura 5. Patrones de DRX del material MCM-41 (a) antes de calcinar y (b) calcinado

3.1.2 Patrones de DRX de los catalizadores soportados

En la Figura 6, se muestran los patrones de difracción y las reflexiones encontradas para las diferentes fases de los materiales. En ella se observa que todos los sistemas muestran seis reflexiones correspondiente a los plano (110) cercano a los $23^\circ/2\theta$, (040), (120), (021) de 26° a $28^\circ/2\theta$, (111) y (060) a 34° y $39^\circ/2\theta$, respectivamente, las cuales son correspondientes a la fase de trióxido de molibdeno (MoO_3) en su forma ortorrómbica, y que estas reflexiones se hacen menos intensas a medida que el material presenta mayor cantidad de fósforo. Este comportamiento puede atribuirse a que la presencia de fósforo en estos materiales promueve la fragmentación del MoO_3 , obteniéndose cristales de menor tamaño.

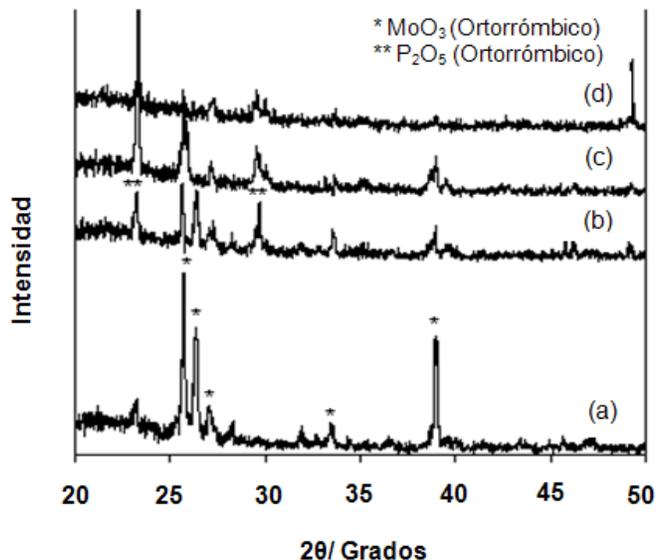


Figura 6. Patrones de DRX de las fases óxicas de los catalizadores CoMoP/MCM-41 (a) 0%P (b) 1%P (c) 2%P (d) 3%P

También, es observada la presencia del fósforo como pentóxido de fósforo, con dos reflexiones a 23° y $29^\circ/2\theta$, y éstas se hacen cada vez más intensas a medida que se incrementa la cantidad de fósforo. En los difractogramas no se observaron las reflexiones para el óxido de cobalto, esto pudo deberse a que este metal se encuentra en poca proporción en comparación a las demás fases, y que no haya ocurrido la difracción de los cristales de óxidos de este metal, debido a que se pudieron formar cristales de pequeño tamaño.

3.2 Análisis textural

Las características y propiedades de texturas de los sólidos sintetizados se determinaron mediante las isotermas de adsorción, áreas superficiales por el método de BET, diámetro y volumen de poro.

3.2.1 Isotermas de adsorción

Este análisis se realiza con la finalidad de observar que tipo de material se obtuvo, confirma la obtención de una estructura mesoporosa de los materiales sintetizados.

La isoterma de adsorción de N_2 del material MCM-41 puro de óxido de silicio se muestra en la Figura 7. Dicha isoterma es del tipo IV, característica de materiales mesoporosos.

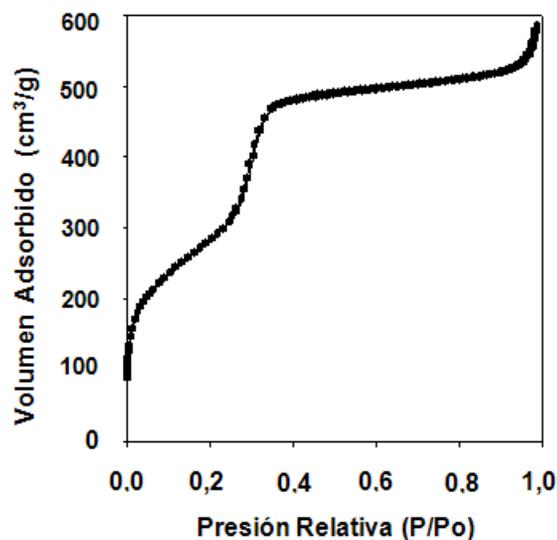


Figura 7. Isotermas de adsorción del material MCM-41 puro de óxido de silicio

Se observa un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas bajas que corresponde al llenado de los microporos, debido a la presencia del co-surfactante hidróxido de tetrametil amonio, ocasionando así un carácter bimodal, a presiones relativas intermedias se hace notar la aparición de un punto de inflexión, originado por la condensación capilar en aproximadamente $P/Po=0,3$ característico de materiales que presentan poros mesoporosos y un *plateau* correspondiente a la

saturación de los poros. No se observa la formación de histéresis, debido a que este material presenta poros cilíndricos abiertos por ambos lados.

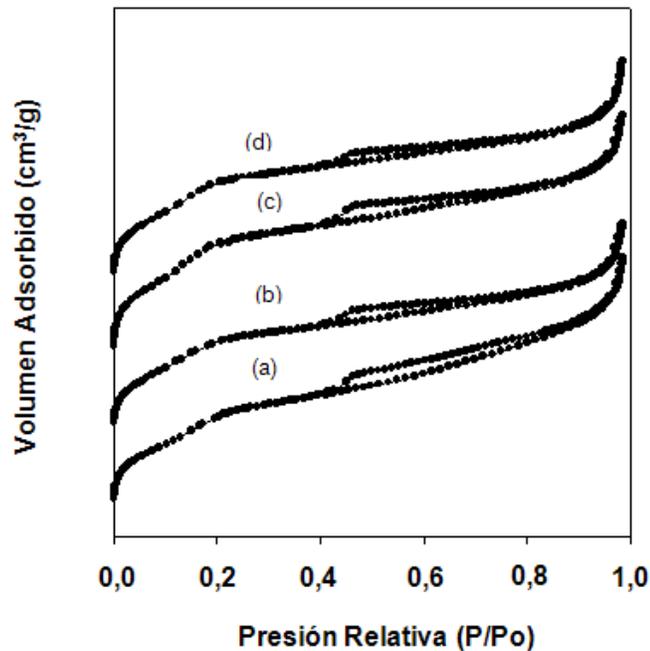


Figura 8. Isothermas de adsorción de los catalizadores CoMoP/MCM-41 0%P (b) 1%P (c) 2%P (d) 3%P.

Se puede observar en la Figura 8 que los catalizadores sintetizados también mostraron isoterma de adsorción del tipo IV, lo cual indicó la retención de la estructura mesoporosa del material de partida. Estas isoterma, a diferencia de la del material MCM-41, presentaron histéresis del tipo B a presiones relativas intermedias a altas $P/P_o = 0,5-0,7$ que es originada por el apilamiento de partículas, debido a las fases impregnadas en la superficie de estos materiales.

Se observa también una menor condensación capilar, probablemente debida al taponamiento de los poros por las fases impregnadas o al colapso parcial de la estructura porosa ocasionada por las consecuentes impregnaciones y calcinaciones.

3.2.2 Área superficial mediante el método de BET

Estos análisis se realizaron con la finalidad de conocer el área superficial del soporte y de los catalizadores sinterizados. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de área superficial para los distintos materiales preparados.

Muestra	Área superficial (m ² /g)
MCM-41	1150
CoMoP/MCM-41 (0%P)	662
CoMoP/MCM-41 (1%P)	601
CoMoP/MCM-41 (2%P)	555
CoMoP/MCM-41 (3%P)	512

En la Tabla 3 se presentan las áreas superficiales del MCM-41 puro de óxido de silicio y los catalizadores obtenidas por el método de BET. Se obtuvo un área superficial de 1150 m²/g para el soporte, el cual es un valor esperado. Se puede observar un decrecimiento marcado de las áreas superficiales halladas para los catalizadores en comparación a la del MCM-41 puro. Esto puede ser debido a un colapso parcial de la estructura porosa, por la incorporación de los metales y el fósforo, adicionado a un aumento de masa por unidad de área dentro del material. Esta destrucción parcial, posiblemente, también es producto de los tratamientos térmicos y acuosos a los que fueron sometidos estos materiales. El decrecimiento del área superficial, también, pudo estar asociado al bloqueo de poros, debido a la posible migración de algunas de las fases oxídicas hacia ellos como se evidencio en las isotermas de adsorción de los catalizadores.

Es de suma importancia señalar que aún con las disminuciones de las áreas superficiales que presentan los catalizadores, éstas siguen siendo mayores que las de los catalizadores convencionales utilizados en las industrias petroleras, que posee un área superficial cercanos a 206 m²/g.

3.2.3 Diametro y volumen de poro

En la Tabla 4, se muestran los diámetros y volúmenes de poros encontrados para los diferentes sólidos sintetizados.

Tabla 4. Valores del diametro y volumen de poro para los distintos materiales preparados.

Muestra	Diámetros de poros (nm)	Volúmenes de poros (cm ³ /g)
MCM-41	3,86	0,88
CoMoP/MCM-41 (0%P)	3,01	0,79
CoMoP/MCM-41 (1%P)	2,67	0,70
CoMoP/MCM-41 (2%P)	2,42	0,61
CoMoP/MCM-41 (3%P)	2,00	0,52

Otros parámetros obtenidos para los materiales sintetizados, fueron los diámetros y volúmenes de poros. Se observa que tanto el soporte como los catalizadores presentaron un diámetro de poro en el rango mesoporoso, confirmando una vez más la obtención de materiales mesoporosos. Estos diámetros, al igual que el volumen de poros, disminuyen a medida que el material posee un incremento de fósforo, debido al colapso parcial de la estructura por las razones anteriormente explicadas.

3.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Este análisis arrojó información sobre las especies químicas de los sólidos preparados, con la finalidad de determinar los estados de oxidación de los elementos y posibles compuestos constituyentes de las muestras a nivel superficial (< 2 nm).

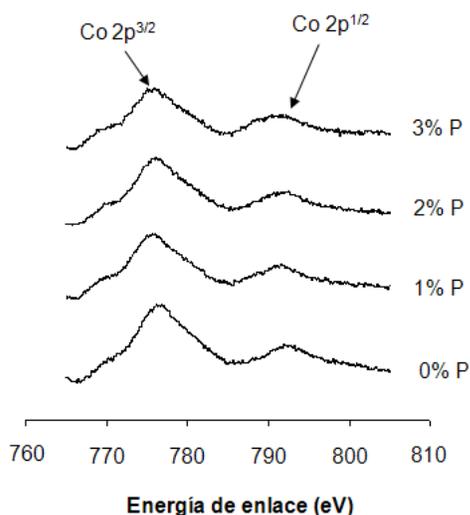


Figura 9. Espectros fotoelectrónicos del cobalto de los catalizadores CoMoP/MCM-41 modificados con fósforo

En la Figura 9 se presentan los espectros fotoelectrónicos de rayos X para el cobalto. En cada uno de ellos se observa la presencia de dos señales características del cobalto en su estado de oxidación más estable, es decir, Co^{2+} , el cual se identifica por las cercanías que existen entre las señales correspondientes a los niveles de fotoemisión del Co2p obtenidos con los reportados en la bibliografía (43). Mediante este resultado se demostró la presencia del cobalto a nivel superficial en su forma oxidada mas estable, es decir, óxido de cobalto CoO aunque por DRX, no se haya observado la formación de esta fase. Los valores de energías de enlaces para la región de fotoemisión del Co2p para los catalizadores se muestran en la en la Tabla 5.

Tabla 5. Valores de energía de enlace de Co para los catalizadores modificados con fósforo.

Catalizador	Co(2p)
3-12-0% CoMoP/MCM-41	778,5 eV
3-12-1% CoMoP/MCM-41	778,3 eV
3-12-2% CoMoP/MCM-41	778,2 eV
3-12-3% CoMoP/MCM-41	778,3 eV

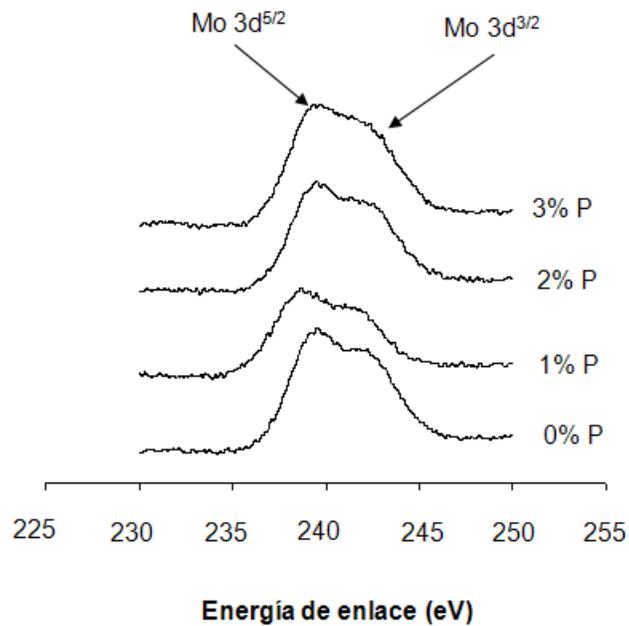


Figura 10. Espectros fotoelectrónicos del molibdeno de los catalizadores CoMoP/MCM-41 modificados con fósforo

Se puede observar en la Figura 10 las señales del molibdeno a energías de enlace que son atribuidas al estado de oxidación más estable de éste metal, es decir Mo^{6+} , identificados de igual manera por la cercanía que existen entre las señales correspondientes a los niveles de fotoemisión del $\text{Mo}3d^{5/2}$ y $\text{Mo}3d^{3/2}$, reportados en la bibliografía (43) y los valores encontrados experimentalmente mostrados en la Tabla 6.

Este análisis corrobora los análisis obtenidos por DRX para el molibdeno, demostrándose así una vez más que el molibdeno se encuentra en forma de MoO_3 .

Tabla 6. Valores de energía de enlace de Mo para los catalizadores modificados con fósforo.

Catalizador	Energía de enlace (eV)	
	$\text{Mo } 3d^{3/2}$	$\text{Mo } 3d^{5/2}$
3-12-0% CoMoP/MCM-41	242,2	238,8
3-12-1% CoMoP/MCM-41	241,6	238,2
3-12-2% CoMoP/MCM-41	241,8	238,6
3-12-3% CoMoP/MCM-41	241,8	238,5

Las señales correspondientes al fósforo no se evidenciaron, esto puede atribuirse a que el fósforo no se encontraba en la superficie de los materiales, por lo tanto, se sugiere una migración del mismo hacia la matriz de los poros.

3.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La micrografía del material MCM-41 se muestra en la Figura 11. Se puede observar la estructura porosa por los espacios abiertos en la micrografía, sin evidenciarse con claridad el arreglo hexagonal de los poros característicos de este material, debido a la baja resolución del equipo. Sin embargo, se afirma que si está presente dicho arreglo, debido a los resultados obtenidos por DRX, donde se obtuvieron reflexiones características de este tipo de material, las cuales son asignadas a una estructura hexagonal y arreglo de poros con alta simetría.

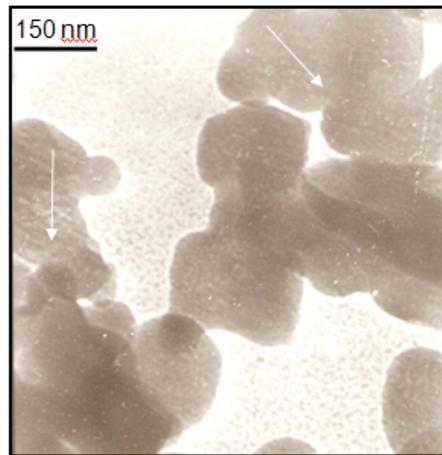


Figura 11. Micrografía de transmisión de material MCM-41.

Las micrografías de los catalizadores pueden ser observadas en la Figura 12, en ellas, se observan 2 fases, una posiblemente correspondiente al molibdeno, y la que corresponde al cobalto. La fase de cobalto posiblemente es la que se encuentra formando una estructura en forma de tubos alargados, región señalada como (1), geometría característica del óxido de cobalto para este tipo de sistema. La fase de molibdeno es atribuida a las zonas oscuras, región señalada por el número (2), ésta no posee una estructura geométrica definida, la cual se encuentra soportada en el material MCM-41. Estas imágenes son representativas de todas las series de

catalizadores sintetizados. Las micrografías correspondientes a los demás catalizadores se encuentran en el Apéndice D.

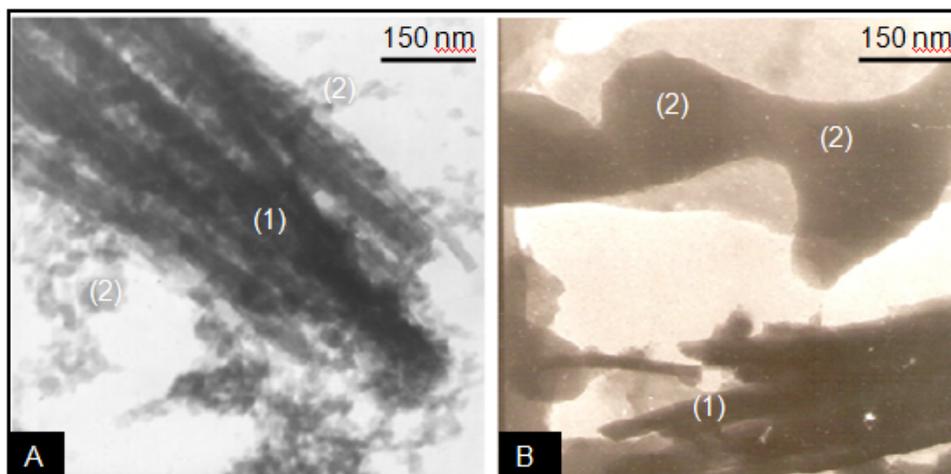


Figura 12. Micrografías de los catalizadores CoMoP/MCM-41 (A) 0% P (B) 1% P

Hay que señalar que el empleo de esta técnica se puede ver limitada, puesto que sólo analiza una pequeña porción del sólido.

3.5 Actividad catalítica y porcentaje de conversión

Una vez caracterizados los catalizadores, estos fueron sometidos a un pretratamiento de reducción-sulfuración, con el fin de promover la fase activa de sulfuro de molibdeno. Posteriormente, fueron empleados en la reacción de HDS de tiofeno, y con ello evaluado el efecto del fósforo en los catalizadores sintetizados. La actividad catalítica reportada se expresó en moléculas de tiofeno convertido por gramo de catalizador en función del tiempo. Además, se presentan en la Figura 13 los porcentajes de conversión del tiofeno obtenidos empleando los catalizadores.

3.5.1 Efecto del fósforo en la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de HDS de tiofeno

En la Figura 13, se muestra el comportamiento catalítico de los catalizadores sintetizados en función del tiempo. Se puede observar que el catalizador que presenta mayor actividad es el que posee 0% P (CoMo/MCM-41). Se encontró que la adición de fósforo tiene un efecto inhibitor sobre la actividad catalítica en la HDS del tiofeno, y este efecto ha sido reportado previamente para catalizadores que contienen cobalto utilizados en hidrogenación(44), para sistemas trimetálicos de Co-Mo-W soportados (45) y para catalizadores másicos de Ni-Mo-W utilizados en la HDS del DBT (46). La inhibición de la actividad catalítica en HDS por la presencia del fósforo posiblemente podrían ser resultado de diversos factores, tales como la disminución del área superficial y el volumen de los poros debido al bloqueo de los mismos con los cristales de P_2O_5 , ya que por DRX se observó que a mayor cantidad de fósforo en los catalizadores, los cristales formados eran de mayor tamaño, lo que pudo ocasionar que existieran menos sitios activos disponibles para que se llevara a cabo la HDS. Otras de las causas que pudieron haber desfavorecido la actividad catalítica es la poca interacción que pudo existir entre el soporte y las fases metálicas y por ende una pérdida de la fase activa. Este efecto fue reportado anteriormente por (45).

La presencia del fósforo posiblemente ocasionó que la fase del molibdeno migrara hacia el interior de los poros, originando de esta manera una exposición menos superficial y, por consiguiente, una menor interacción con el tiofeno. Se puede atribuir que el fósforo genera acidez en los catalizadores, contribuyendo de esta manera a un aumento en la formación de coque y por ende a su desactivación.

También se puede apreciar en la Figura, que la actividad del catalizador disminuye en los primeros minutos de la reacción, este efecto es debido a que todos

los sistemas tienden a la desactivación con el tiempo producto de la acumulación de coque en la superficie de los catalizadores, lo que hace que disminuya la cantidad de sitios activos disponibles.

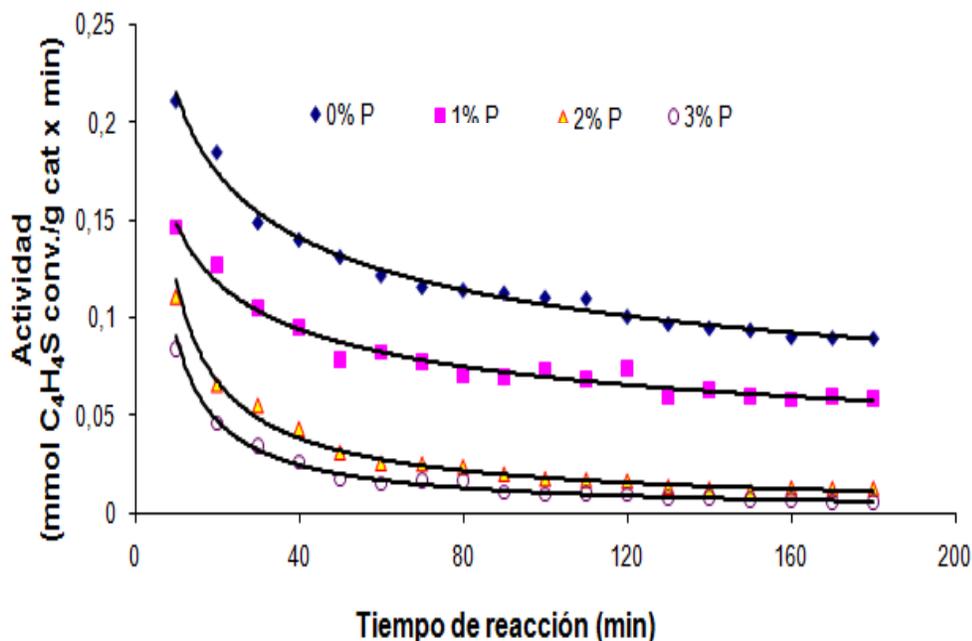


Figura 13. Actividad catalítica en HDS de tiofeno de los catalizadores 3-12-X% CoMoP/MCM-41.

En la Figura 14, se comparan las conversiones en HDS del tiofeno al inicio de la reacción para los catalizadores modificados con diversos porcentajes de fósforo. Se observa porcentajes altos de conversión, siendo mayor el del catalizador sin modificación. Los porcentajes van disminuyendo a medida que el catalizador posee mayor cantidad de fósforo. También, se observa que el catalizador sin modificación tiene mayor porcentaje de conversión en comparación al catalizador comercial utilizado en la industria petrolera, denominado Albemarle, con una composición de 3-15% CoMo/Al₂O₃ y que este a su vez presenta menor conversión que el catalizador que contiene 1%P y prácticamente el mismo porcentaje que el del 2% P.

La actividad catalítica de los catalizadores se ve influenciada de manera variante con el efecto del fósforo tal como se ha demostrado en diversos trabajos que han utilizado el fósforo para la modificación del soporte en catalizadores de CoMo. Se ha encontrado que la actividad catalítica incrementa con la mayor incorporación de fósforo en soportes de Ti-HMS, debido a la dispersión de las especies de óxidos y de sulfuros de Co y Mo, originando mayor cantidad de sitios activos disponibles en el catalizador (33). En contraste, se ha reportado que catalizadores de CoMo/P/HMS son menos activos que su homólogo libre de fósforo producto de la disminución en el área superficial y a una concentración grande de especies no sulfuradas de Co^{+2} presente en la superficie del catalizador (35).

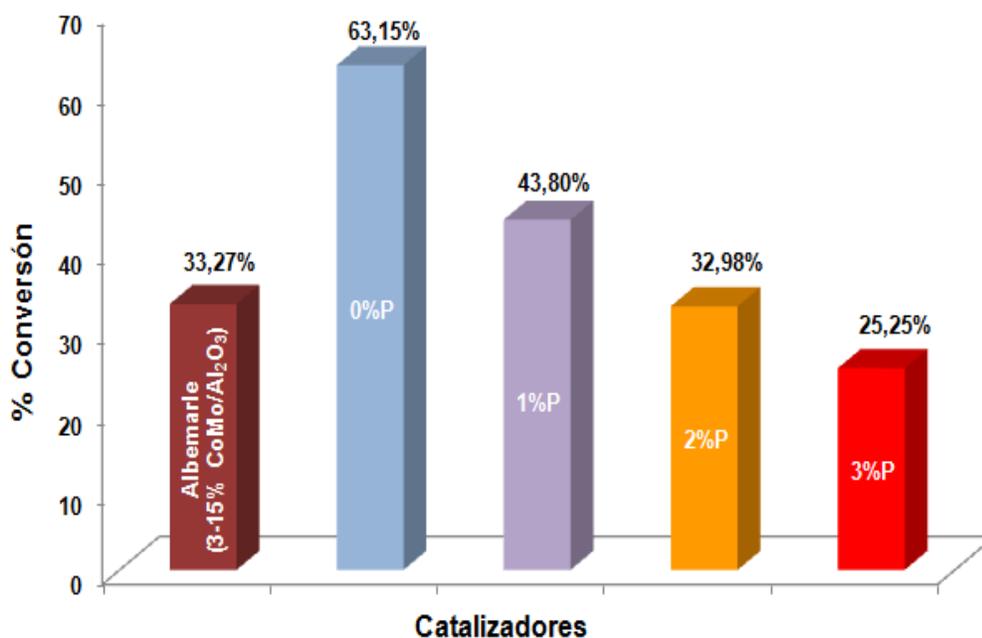


Figura 14. Porcentajes de conversión de los catalizadores 3-12-X% CoMoP/MCM-41 y catalizador comercial.

La influencia del fósforo no se puede predecir dependiendo del método

empleado para la preparación de los catalizadores, ya que el fósforo puede ser utilizado para la modificación del soporte como se reportó en los trabajos anteriormente citados, en los cuales se obtuvieron resultados de actividad catalítica diferentes, o bien se puede incorporar al catalizador después de impregnadas las fases metálicas como se realizó en este trabajo, arrojando como resultado una disminución de la actividad catalítica.

CONCLUSIONES

Los patrones de difracción de rayos X del MCM-41, antes de calcinar y calcinado, muestran cuatro reflexiones características de materiales con estructura hexagonal, observándose una estructura más ordenada para el MCM-41 después de calcinar.

Los patrones de difracción de rayos X de los sistemas catalíticos, demostraron que las fases predominantes fueron MoO_3 y P_2O_5 .

El Co, Mo y P dentro del MCM-41 provocan distorsiones y desorden en la estructura del soporte, así como la contracción de la misma.

Los análisis de XPS demostraron que el cobalto y molibdeno se encuentran en sus estados de oxidación más estables, $2+$ y $6+$, respectivamente, y que el fósforo no se encontraba a nivel superficial.

El área superficial de los catalizadores en comparación con el MCM-41 disminuye, por el colapso de la estructura y por el aumento de masa dentro de ella.

La microfotografía del MCM-41 puro de óxido de silicio confirmó la estructura porosa de este material.

Las micrografías de transmisión de los catalizadores evidenciaron las fases de óxido de molibdeno y óxido de cobalto en los sistemas catalíticos estudiados.

Todos los catalizadores fueron activos en la reacción de HDS del tiofeno,

siendo el más activo el catalizador 3-12-0% CoMoP/MCM-41.

La adición de fósforo en los catalizadores origina un efecto inhibitor para la actividad catalítica.

BIBLIOGRAFÍA

1. Perry, R. 1998. *Manual del ingeniero químico. Tomo III*. Ediciones McGraw-Hill, Minnesota. 120pp.
2. Satterfield, C. 1980. *Heterogeneous catalysis in practice*. McGraw-Hill Book Company. New York.
3. Glasstone, B. 1961. *Tratado de química física*. Cuarta edición. Madrid.
4. Shriver, D. y Atkins, P. 1999. *Inorganic chemistry*. Oxford University Press, Oxford.
5. Martínez, A. 2000. Síntesis y caracterización de carburos de tungsteno, vanadio y molibdeno con interés catalítico. Trabajo de Grado. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
6. Ravelo, R. 2000. Síntesis y caracterización de nitruros máxicos y soportados con interés catalítico en HDS. Tesis de Licenciatura en Química. Universidad de Carabobo, Carabobo.
7. Monnier, A.; Schuth, F.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R.; Stucky, G.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M., y Chmelka, B. 1993. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate macrostructures. *Science*, 9: 1299.
8. Droguett, S. 1983. *Elementos de catálisis heterogénea*. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington.
9. Zambrano, F. 1998. *Catálisis heterogénea: Fundamentos y aplicaciones*. Trabajo para ascender a la categoría de Profesor Agregado. Departamento de Ciencias, Universidad de Oriente, Barcelona.
10. Corma, A. y Kumar, D. 1998. *Materiales mesoporosos en catálisis*. Simposio Iberoamericano de Catálisis. Cartagena de Indias, Colombia.
11. Barbosa, L. 1993. Caracterización fisicoquímica y ensayos catalíticos de molibdatos de níquel, hierro y cobalto en la hidrodesulfuración de tiofeno. Trabajo de Postgrado (M.Sc) en Química. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.

12. Blanco, J. y Linares, R. 1976. *Catalisis: Fundamentos y aplicación industrial*. Editorial Trillas, México.
13. Bhaduri, D. y Mukesh, D. 2000. *Homogeneous Catalysis, Mechanism and Industrial Applications*. Wiley Interscience. Alemania.
14. Chianelli, R. y Pecoraro, T. 1994. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal. *Advances in catalysis*, 40: 1426.
15. Duayne, W.; Isoda, T. y Mochida, I. 1998. Present state of the past and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulphur compounds. *Advances in catalysis*, 42: 345-348.
16. Pérez, Z. 1997. Preparación de catalizadores metálicos soportados. Centro de Petróleo y Petroquímica. UCV. Curso Metropolitano de Catálisis Metálica. 18pp.
17. Luis, M.; Rives, A.; Hubaut, R.; Enbaid, B.; González, J. y Scott, C. 1999. Study in surface science and catalyst. 1^{er} Taller Venezolano de Hidroprocesamiento de Crudos y Destilados.
18. Magarelli, M.; Rodríguez, P. y Scott, C. 2000. Síntesis y caracterización de sulfuros ternarios. 1^{er} Taller Venezolano de Hidroprocesamiento de Crudos y Destilados.
19. 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.
20. Startsev, A. 1995. The mechanism of HDS catalysis. *Catalysis Review Science*, 37: 3-27.
21. Szegedi, A.; Mavrodinova, V.; Popota, M. y Minchev, C. 2006. Nickel-containing MCM-41 materials, influence of the preparation procedures on the catalytic activity in toluene hydrogenation. *Catalysis Letter*, 87: 405-402.
22. Takechi, K. 1999. Local structure analysis of Mo, Co in Co-Mo catalysts supported on mesoporous materials. "American Chemical Society". <<http://pfwww.kek.jp/acr2000/b/y00p0.pdf>> (01/11/2005).
23. Marín-Astorga, N.; Pecchi, G.; Pinnavaia, T.; Alvez-Manoli, G. y Reyes, P. 2006. Mesostructured silicas as supports for palladium-catalyzed hydrogenation of phenyl acetylene and 1-phenyl-1-hexyne to alkenes. *Journal of Molecular Catalysis*,

247: 145-152.

24. Yamaguchi, A.; Hayashi, T. y Iwaoka, K. 2002. XAFS study on the active sites for NO + CO reaction over palladium catalysts supported on Mesoporous silica. "Tokyo University of Science". <http://pfwww.kek.jp/pfac_r/partcb/pfo3b013.pdf> (15/09/2005).

25. Chen, J. 1996. Carbide and nitride overlayers on early transition metal surfaces: Preparation, characterization and reactivities. *Chemical Review*, 96: 1498-1511.

26. Gates, B.; Katzer, J. y Schuit, G. 1979. *Chemistry of catalytic processes*. McGraw Hill, New York.

27. Gonzales, C. y Posada, D. 1999. Efecto del hierro como promotor en los catalizadores derivados de complejos tipo tiomolibdatos para procesos de hidrodesulfuración. Tesis de pregrado. Unexpo. Venezuela. 113pp.

28. Steiner, P. 2002. Kinetic and deactivation studies of hidrodesulfurization catalysts. Certificate of postgraduate studies, Ph. Sc. Department of Chemical Engineering, The Norwegian University of Science and Technology, Noruega.

29. Jenkins, R. y Snyder, R. 1996. *Introduction to X-ray power diffractometry*. John Wiley. New York.

30. Brunauer, S.; Emmet, P. y Teller, E. 1938. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. JACS, 60: 309.

31. Biggs, D. y Seah, M. 1979. *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer. Minnesota.

32. Hidalgo, B. 2003. Introducción a la microscopía electrónica de transmisión. Curso teórico-práctico. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, Universidad de Oriente, Cumaná.

33. Nava, R.; Morales, J.; Alonso, G.; Ornelas, C.; Pawelec, B.; Fierro, J. 2007. Influence of the preparation method on the activity of phosphate-containing CoMo/HMS catalysts in deep hidrodesulphurization. *Applied catalysis*, 321:58-70.

34. Zepeda, T.; Pawelec, B.; Fierro, J.; Montesinos, A.; Olivas, A.; Fuentes, S. y Halachev, T. 2008. Synthesis and characterization of P-modified mesoporous CoMo/HMS_Ti catalysts. *Microporous and mesoporous materials*, 111:493-506.

35. Nava, R.; Pawelec, B.; Morales, J.; Ortega, R. y Fierro, J. 2009. Comparison of

the morphology and reactivity in HDS of CoMo/HMS, CoMo/P/HMS and CoMo/SBA-15 catalysts. *Microporous and mesoporous materials*, 118: 189-201.

36. Alvez, G.; Garcia, R. y Cid, R. 2001. Hidrodesulfuración de tiofeno sobre catalizadores de NiW y NiRe: Efecto del soporte. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 46: 363-372.

37. Mokaya, R. 2002. Mesoporous materials: synthesis and properties. *Encyclopedia of physical science and technology*, 9: 371-372.

38. Fuentes, G. 1er Curso Iberoamericano Sobre Tamices Moleculares. 2005 Caracas, Venezuela.

39. Ishizaki, K.; Komarneni, S. y Makoto, N. 1998. Porous materials technology and applications. Second editions. Khuer Academic Publisher. California.

40. Beck, J.; Mehnert, C. y Roth, W. 1992. A new family of Mesoporous molecular sieves. *Science*, 267: 865-871.

41. 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.

42. Pinnavaia, T. y Zhang, W. 1998. Catalytic properties of mesoporous molecular sieves prepared by neutral surfactant assembly. *Science*, 117. 23-25.

43. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. 1980. Edited by Perkin- Elmer.

44. Kerns, B.A. y Larson, O.A. 1969. Catalytic hydrodenitrogenation of petroleum fractions. *United states patent office* 3,446,730.

45. Huirache-Acuña, R.; Pawelec, B.; Ruvera-Muñoz, E.; Nava, R.; Espino, J.; Fierro, J. 2009. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates. *Applied catalysis B*, 92: 168-184.

46. Alonso-Nuñez, G.; Nava, H.; Espino, J. y Berhault, G. 2006. Effect of phosphorus addition on unsupported Ni-Mo-W sulfide catalysts prepared by the in situ activation of nickel/tetramethylammonium thiomolybdate. *Applied Catalysis A*, 302:177-184.

APÉNDICES

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

Materiales	Gases	Reactivos
Pisetas	Aire	Sílice (99,8%)
Agitadores de vidrio	Nitrógeno (N ₂)	Etanol (C ₂ H ₆ O 95 y98%)
Agitadores magnéticos	Hidrógeno (H ₂)	Acetato de cobalto tetrahidratado
Papel de filtro	Helio (He)	
Kitasatos	Argón (Ar)	((CH ₃ COO) ₂ Co. 4H ₂ O)
Cocinillas		Heptamolibdato de amonio tetrahidratado
Beaker		((NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ . 4H ₂ O)
Embudo buchner		Tiofeno (C ₄ H ₄ S,99,9%)
Erlenmeyer		Disulfuro de carbono (CS ₂)
Vidrios de reloj		Hidróxido de sodio (NaOH)
Cilindros graduados		Hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH)
Espátulas		Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTABr)
		Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)

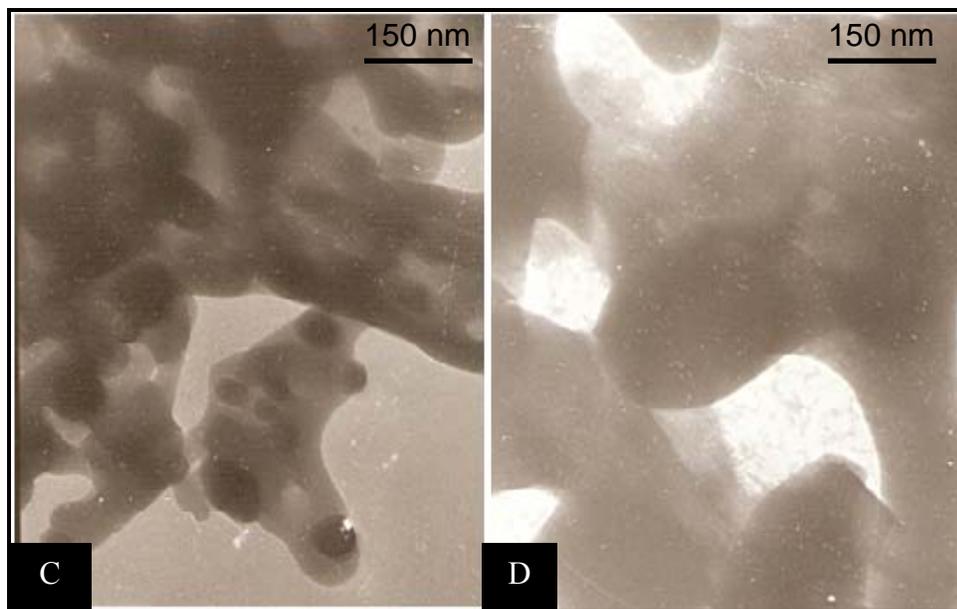
Apéndice B. Cantidades de las sales de los metales y de los soportes, necesario para la síntesis de los catalizadores soportados.

Catalizador soporte	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 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g)	Volumen de (H_3PO_4) (ml)
3-12-0%				
CoMoP/MCM-41	2,5	0,6288	0,3668	0,00
3-12-1%				
CoMoP/MCM-41	2,5	0,6288	0,3668	0,08
3-12-2%				
CoMoP/MCM-41	2,5	0,6288	0,3668	0,16
3-12-3%				
CoMoP/MCM-41	2,5	0,6288	0,3668	0,24

Apéndice C. Hoja de cálculo utilizada para determinar la actividad catalítica y el porcentaje de conversión de los catalizadores.

LAB 59.	TIEMPO de Tiofeno (min)	Fraccion de Tiofeno	Area de Tiofeno No Conv	% Convers	Conversion Mmol Th conv/jg cat x h	Actividad Mmol Th conv/jg cat x h
20	24,669	12785,4992	1,776E-02	75,3205037	0,753205036	0,25141139
20	29,82	14729,8872	0,02153714	70,1776744	0,70177674	0,23422033
30	35,406	17469,1478	0,02533365	64,5918595	0,6459186	0,21557749
40	36,501	18030,034	0,02611707	63,4968959	0,63496896	0,21192301
60	40,741	20124,4244	0,02616569	59,2570363	0,59257036	0,1977224
60	44,759	22109,1556	0,03202527	55,2391695	0,55239169	0,18436267
70	44,703	22081,4939	0,03198021	55,2951676	0,55295168	0,18445487
80	46,516	22977,0434	0,0328232	53,4822277	0,53482228	0,17849872
90	47,892	23657,9403	0,03422968	52,3062666	0,52306267	0,17457391
100	49,023	24215,4011	0,03507596	50,9753108	0,50975311	0,1701318
110	49,764	24581,4254	0,03560611	50,2343363	0,50234336	0,16768877
120	51,653	25514,5159	0,0369576	48,3453979	0,48345398	0,16135426
130	51,899	25636,03	0,0371336	48,0994061	0,48099406	0,16033337
140	53,447	26400,6801	0,03824112	46,5514574	0,46551457	0,15536704
150	55,517	27423,1773	0,0397221	44,4815259	0,44481526	0,14845868
160	56,96	28135,9616	0,0407545	43,0385738	0,43038574	0,14364268
170	54,646	26992,9382	0,03909894	45,3524971	0,45352497	0,15136547

Apéndice D. Micrografías de los catalizadores sintetizados de CoMoP/MCM-41 (C) 2% P (D) 3% P.



ANEXO

Tabla A. Valores de energía de enlace de los compuestos estudiados, reportados por la literatura (43).

Compuesto	Energía de enlace (eV)
MoO ₃ (Mo 3d ^{5/2})	232,4-233,6
CoO (Co 2p ^{3/2})	770,1-780,0
C 1s	284,6

HOJA DE METADATOS

Título	ESTUDIO DE CATALIZADORES BIMETALICOS DE CoMo MODIFICADOS CON FÓSFORO SOPORTADOS EN TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS MCM-41 PURO DE ÓXIDO DE SILICIO Y SU APLICACIÓN EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Celiana del Carmen Turbay Córdova.	CVLAC	18.211.662
	e-mail	Turbay_6@hotmail.com
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Catálisis, Catalizadores, Hidrodesulfuración.
--

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Sub área
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

Se sintetizaron catalizadores bimetalicos de CoMo, modificados con fósforo, a diferentes porcentajes en masa, soportados sobre MCM-41 puro de óxido de silicio, usando el método de impregnación incipiente sucesiva. Los catalizadores obtenidos fueron sometidos a un pretratamiento de reducción-sulfuración, para luego estimar su actividad catalítica en la reacción de hidrosulfuración de tiofeno. Los análisis por difracción de rayos X mostraron que el MCM-41 de partida presentó un patrón de cuatro reflexiones, características de la estructura hexagonal de este material. También, esta técnica arrojó que en los sistemas catalíticos las fases predominantes fueron MoO_3 y P_2O_5 . El análisis de área superficial realizado por el método de BET reveló una disminución del área superficial de los catalizadores, respecto al soporte MCM-41 puro de óxido de silicio, mostrando valores entre 512 y 662 m^2/g . Los catalizadores obtenidos mostraron isotermas de adsorción del Tipo IV, lo cual indicó la retención de la estructura mesoporosa. Los análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X mostraron que los metales cobalto y molibdeno se encontraban en sus estados de oxidación más estable, Co^{2+} y Mo^{6+} , respectivamente, así como la presencia de estos metales en la superficie del soporte. Sin embargo, no se pudo observar la presencia de las señales del fósforo, posiblemente, debido a la migración de éste hacia la matriz de los poros. Todos los catalizadores fueron activos en la reacción de hidrosulfuración del tiofeno, y se observó un efecto inhibitor de la reacción mediante la presencia de fósforo. La mayor actividad la obtuvo el catalizador de CoMo/MCM-41 sin fósforo.

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
<p style="text-align: center;">Dr. Ernesto Bastardo-González</p>	<p>ROL</p>	<p>CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/></p>
	<p>CVLAC</p>	
	<p>e-mail</p>	<p>ernieluis@hotmail.com</p>
	<p>e-mail</p>	
<p style="text-align: center;">Dr. Felix Bravo</p>	<p>ROL</p>	<p>CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/></p>
	<p>CVLAC</p>	
	<p>e-mail</p>	
	<p>e-mail</p>	
<p style="text-align: center;">Dr. Oscar González</p>	<p>ROL</p>	<p>CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/></p>
	<p>CVLAC</p>	
	<p>e-mail</p>	
	<p>e-mail</p>	

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

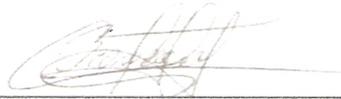
Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre.

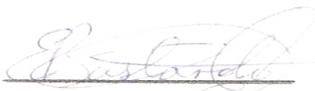
Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

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.



Celiana Del C. Turbay Córdova



Dr. Ernesto Bastardo
Asesor Académico



Dr. Félix Bravo
Jurado Principal



Dr. Oscar González
Jurado Principal

