



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

ESTUDIO DE CATALIZADORES CON BASE EN TUNGSTENO PROMOVIDOS  
CON NÍQUEL MODIFICADOS CON FÓSFORO Y SOPORTADOS EN TAMICES  
MOLECULARES MESOPOROSOS DEL TIPO MCM-41 Y SU APLICACIÓN EN  
LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO  
(Modalidad: Investigación)

ROSSISMAR JOSÉ MOREY COVA

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

CUMANÁ, 2009.

ESTUDIO DE CATALIZADORES CON BASE EN TUNGSTENO PROMOVIDOS  
CON NÍQUEL MODIFICADOS CON FÓSFORO Y SOPORTADOS EN TAMICES  
MOLECULARES MESOPOROSOS DEL TIPO MCM-41 Y SU APLICACIÓN EN  
LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

APROBADO POR:

---

Dr. Ernesto Bastardo

Asesor

---

Jurado

---

Jurado

## ÍNDICE

DEDICATORIA .....	i
AGRADECIMIENTO .....	iii
LISTA DE TABLAS .....	v
LISTA DE FIGURAS .....	vi
RESUMEN.....	viii
INTRODUCCIÓN .....	1
METODOLOGÍA .....	23
Síntesis de los catalizadores .....	23
Síntesis del soporte MCM-41 puro de óxido de silicio.....	23
Síntesis de los catalizadores 12-3% WNi y 0, 1, 2 y 3% P soportados en MCM-41 .....	24
.....	24
Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.....	24
Difracción de rayos X .....	25
Medidas del área superficial por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)....	26
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	28
Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	29
Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR) .....	30
Medidas de actividad catalítica .....	30
Pretratamiento (Proceso de sulfuración con CS <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> ).....	31
Reacción de hidrodesulfuración.....	32
Tratamiento de datos .....	32
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	33
Difracción de rayos X .....	33
Análisis textural y medidas de área superficial.....	35
Microscopía electrónica de transmisión.....	39
Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	41

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	42
Actividad catalítica.....	44
CONCLUSIONES .....	50
BIBLIOGRAFÍA .....	52
APÉNDICE .....	57
HOJAS DE METADATOS .....	59

## **DEDICATORIA**

A mi Dios, Rey de Reyes todopoderoso, quién escuchó mis oraciones de poder llegar a esta meta tan anhelada y darme sabiduría y fortaleza para seguir.

A mi madre, Rosirys Cova, mujer ejemplarizante y valiosa, por darme la vida, el amor, la educación e inculcarme los valores y principios fundamentales para todo ser humano. Este logro es tuyo también, todo lo que soy te lo debo a ti mami. Eres la mejor madre del mundo. Te adoro.

A mi padre, Luis Morey, quien a pesar de que no ha estado todo el tiempo conmigo, este es uno de sus sueños. Gracias padre por darme la vida.

A mis hermanas Roskarlis Morey, Roxeddys Alpino y Guadalupe Morey, de las que espero sigan este ejemplo, porque a pesar de muchos esfuerzos y adversidades, hoy este sueño se ve materializado. Las quiero.

A mis abuelos, en especial a Rosa Roque, Antonio Cova y Victoria Roque quienes me han dado todo su amor, ayuda y consejos.

A mis tíos, Ángel, Antonio, Yolimar, Zulimar, Yurama, Doralys y especial a Rosangeles y Rosangelina, gracias por los valores y la enseñanza dada. También a Yorman y a José Bautista, que aunque ya no están físicamente me dejaron un recuerdo imborrable.

A mis primos, para que sigan también este ejemplo y espero les sirva de motivación, y símbolo de éxito, porque querer es poder. No miren atrás, siempre hacia adelante.

A mis amigos y hermanos, Pablo Ramírez y Celiana Turbay, quienes me acompañaron a llevar todas las circunstancias de esta carrera, y me apoyaron en todo momento. Gracias.

A mi novio y futuro esposo, el amor de mi vida, Edgar Véliz, quien con su apoyo incondicional y afecto infinito hizo posible este logro.

A todas aquellas personas que me acompañaron y me apoyaron en este recorrido.

## AGRADECIMIENTO

A mi Dios, por indicarme el camino, guiarme en cada uno de mis pasos y darme fuerzas para seguir adelante, además de mostrarme que el crecimiento profesional y espiritual van de la mano.

A la Universidad de Oriente (UDO) por ser mi casa de estudios durante estos años y al Departamento de Química por permitirme formarme profesionalmente.

Al Dr. Ernesto Bastardo por sus asesorías, ayuda, amistad y confianza. Por haberme dado el privilegio de ser su tesista. Gracias profesor por todo el apoyo y la motivación que me proporcionó para la realización de este trabajo.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), al Dr. Joaquín Brito y a la Ingeniera Yraida Díaz, por permitirme realizar las pruebas de actividad catalítica, espectroscopía infrarroja y área superficial, gracias por ese cariño, sencillez y calidad humana que los caracteriza. Al Licenciado Alberto Albornoz por la realización de los análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

A la refinería “El Chaure”, al TSU Oscar Zorrilla y a Pablo Quiroz, por permitir la realización de los análisis de difracción de rayos X. Al Instituto de Investigación en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA) y al TSU José Luís Prin, por el apoyo brindado en los análisis de microscopía electrónica de transmisión. A INTEVEP en la persona de Simón Yúnes, por permitir realizar los análisis texturales de las muestras.

A mi madre Rosirys Cova por todos los valores que me enseñaste, por darme la vida y el privilegio de ser tu hija, además por brindarme la oportunidad de cumplir uno de mis sueños más importantes, sin ti, no hubiese sido posible este éxito. Gracias

mami.

A Edgar Véliz, porque con su cariño, su amor y comprensión me ayudó a lograr esta meta tan importante para mí. Gracias por existir en mi vida.

A Susana Marcano por ofrecerme la oportunidad de trabajar, y brindarme su confianza y apoyo incondicional.

A mis amigos incondicionales: Pablo Ramírez y Celiana Turbay, por haberme acompañado en el transcurrir de este sueño. A mis compañeros de estudios, Zenaida Barroyeta, Melissa Escalona, Andrileidys Ortíz, David Márquez, Octavio Sanguinetti, Felitza Guerra, Surima Dakdouk, Larenis Romero, Haydetti Villarroel, Pablo Guzmán, Luis Malavé, Frederys Hernández, Alfredo Díaz, Roseline Zavala, Moraima Carrillo, José Bucarito, Franklin Méndez, Moisés Rivero, Marcos Belmonte y a un ser muy especial para mí, Magdalena García.

A todas aquellas personas omitidas que creyeron en mí y me prestaron ayuda. Gracias..!

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Compuestos orgánicos más comunes presentes en las cargas de petróleo a desulfurar. ....	4
Tabla 2. Medidas de área superficial (A.S), volumen de poro (V.p) y diámetro de poro (D.p) del material MCM-41 y los catalizadores con diversos porcentajes de fósforo. ....	38

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de un centro para la HDS de tiofeno.....	9
Figura 2. Formación de las micelas y ataque de la fuente inorgánica hidrolizada y polimerizada.....	12
Figura 3. Agrupación de las micelas y formación de la mesofase.....	12
Figura 4. Condensación entre las fuentes inorgánicas de las diferentes micelas.....	13
Figura 5. Posibles vías de formación del material MCM-41.....	14
Figura 6. Diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica.....	19
Figura 7. Esquema del sistema empleado para el pretratamiento y las reacciones catalíticas.....	31
Figura 8. Patrones de difracción de rayos X del MCM-41, (a) sin calcinar, (b) calcinado.....	34
Figura 9. Patrones de difracción de los catalizadores sintetizados WNi/MCM-41 (a) 0% P, (b) 1% P, (c) 2% P y (d) 3% P.....	34
Figura 10. Isotherma de adsorción del material MCM-41.....	36
Figura 11. Isotherma de adsorción de los catalizadores.....	37
(a) 0%P, (b) 1%P, (C) 2%P y (d) 3%P. (Temp. 300°C).....	37
Figura 12. Isotherma de adsorción de los catalizadores.....	38
(a) 0%P, (b) 1%P, (C) 2%P y (d) 3%P. (Temp. 80°C).....	38
Figura 13. Micrografía de transmisión del material MCM-41.....	39
Figura 14. Micrografía de transmisión de catalizador 0%P; <b>Error! Marcador no definido.</b>	
Figura 15. Micrografía de transmisión de catalizador 1%P; <b>Error! Marcador no definido.</b>	
Figura 16. Micrografía de transmisión de catalizador 2%P; <b>Error! Marcador no definido.</b>	
Figura 17. Micrografía de transmisión de catalizador 3%P; <b>Error! Marcador no</b>	

**definido.**

Figura 18. Espectro infrarrojo de: (a) MCM-41, y catalizadores (b) 0%P, (c) 1%P, (d) 2%P, (e) 3%P. ....	41
Figura 19. Espectro XPS para la región del W 4f para cada catalizador. ....	43
(a) 0%P, (b) 1%P, (c) 2%P y (d) 3%P. ....	43
Figura 20. Espectro XPS para la región del Ni 2P para cada catalizador. ....	44
(a) 0%P, (b) 1%P, (c) 2%P y (d) 3%P. ....	44
Figura 21. Conversión de tiofeno en función del tiempo a presión de 1 atm. ....	46
Figura 22. Actividad de los catalizadores para la reacción de HDS. ....	47
Figura 23. Conversión de tiofeno en función del tiempo a presión de 33 atm. ....	49

## RESUMEN

La remoción de azufre de los hidrocarburos es actualmente el principal problema de la industria de la refinación, debido a la utilización de fracciones pesadas de crudo que contienen una gran cantidad de sustancias que envenenan los catalizadores metálicos, corroen los equipos y causan gran cantidad de problemas ambientales. Como alternativa de solución, en este trabajo se sintetizaron catalizadores con base en tungsteno promovidos con níquel, y modificados con fósforo, soportados en tamices moleculares mesoporosos del tipo MCM-41 puro de óxido de silicio. La síntesis de estos materiales estuvo dividida en dos partes; la primera involucró la preparación del soporte MCM-41 puro de óxido de silicio, la segunda parte correspondió a la impregnación de las sales de tungsteno (12% m/m) y níquel (3% m/m), con 0, 1, 2 y 3 % m/m de fósforo, siguiendo el método de impregnación incipiente sucesiva. Por difracción de rayos X se observó la estructura típica del soporte y las fases metálicas de los catalizadores preparados, trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ) para la fase activa y óxido de níquel (NiO) para el promotor, para el fósforo un compuesto con interacción del soporte ( $SiP_2O_7$ ); mientras que por MET se confirmó la estructura porosa de los materiales. Por porosimetría se obtuvo una alta área superficial para el soporte, la cual se redujo marcadamente con la impregnación de los diferentes componentes del catalizador, aunque todos los materiales mostraron isoterma bimodales, con carácter microporoso, mesoporoso y del tipo IV. Por XPS se observaron que el tungsteno y el níquel presentaron sus estados de oxidación más estables ( $WO_3$  y NiO, respectivamente), sin embargo no se detectó el fósforo, y se sugirió que éste migró hacia la matriz del poro. En la actividad catalítica de la reacción de hidrodeshidrosulfuración de tiofeno a presión atmosférica se encontró que el catalizador sin fósforo posee mayor actividad que los demás, notándose que a medida que se incrementa el fósforo los catalizadores se hicieron menos activos, posiblemente por la formación de cristales más grandes, los cuales estarían bloqueando los poros y sitios activos del catalizador. También se sugiere que la forma de incorporación del fósforo en los catalizadores debilita la estructura de éstos. Para la conversión de tiofeno a 33atm de presión se encontró un alto porcentaje de conversión para todos los catalizadores, ya que éstos presentan alta estabilidad térmica y mecánica.

# INTRODUCCIÓN

## **Aspectos fundamentales del hidrotratamiento**

En años recientes, debido a la disminución de crudo liviano en los yacimientos por la gran demanda de hidrocarburos a nivel mundial, se ha incrementado la utilización de fracciones pesadas y residuos largos de crudo en las refinerías para la obtención de gasolina y otros destilados de mayor valor comercial (1). El petróleo extraído del subsuelo es de uso muy restringido, debido a que no satisface los requerimientos cada vez más exigentes por parte de la industria petroquímica de los países industrializados, para disminuir el contenido de contaminantes de los crudos, que poseen altos tenores de azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos metales pesados en forma de compuestos orgánicos, lo cual involucra un serio problema de tipo ambiental. Al quemar estos compuestos, se generan gases nocivos, como dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), capaces de producir efectos adversos al ambiente como el efecto invernadero y las lluvias ácidas (2). Las nuevas regulaciones ambientales sobre combustibles más limpios implican una disminución drástica del azufre y de los compuestos aromáticos con respecto a los valores actuales, que contribuirán más a la disminución de emisiones nocivas de  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , CO y de compuestos poliaromáticos refractarios. Por este motivo, se ha llegado a la conclusión que la contaminación del aire está directamente relacionada con la pureza del combustible utilizado, incrementándose la preocupación por la contaminación ambiental, siendo las organizaciones ambientalistas los reguladores, fijando por ley, parámetros mínimos de calidad para el combustible. Debido a esto, se debe realizar un tratamiento de las fracciones del petróleo en algunos procesos en la refinería, los cuales son de vital importancia (3).

Un grupo de procesos desarrollados en la tecnología de la refinación del

petróleo, y que ha sido utilizado para satisfacer las demandas ambientales, es conocido como hidrotratamiento (HT). Éste está siendo usado, tanto para la conversión de fracciones pesadas como para mejorar la calidad de los productos finales, hacia los cuales van dirigidos una gran parte de los estudios que se realizan en la actualidad (4). El HT comprende un grupo de procesos muy importantes, y se ha estudiado durante muchas décadas. Éste involucra, principalmente, reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomo, y elimina, de forma significativa, las impurezas presentes en las corrientes del crudo del destilado por la reacción de éstos con  $H_2$  (5).

El HT está relacionado con el hidrocraqueo, que se utiliza para la conversión de materia de base pesada. El proceso anterior implica sólo pequeños cambios en la estructura molecular total. También, desempeña un papel esencial en el pretratamiento de las corrientes para otros procesos que se llevan a cabo en la refinería (6). Las impurezas eliminadas son metales como níquel, vanadio u otros, y azufre, nitrógeno, y oxígeno presentes en compuestos orgánicos; es decir, el conjunto de reacciones complejas que designa el HT comprende los procesos de hidrodesulfuración (HDS, remoción de azufre), hidrodesnitrogenación (HDN, remoción de nitrógeno), hidrodesmetalización (HDM, eliminación de metales), hidrodesoxigenación (HDO, remoción de oxígeno), hidrodesaromatización (HDA, eliminación de aromáticos), hidrogenación de compuestos olefinicos (HID) y reacciones de ruptura catalítica o hidrocraqueo (HCK) (7).

En muchos casos, se están haciendo las inversiones adicionales necesarias para modificar el diseño de las plantas, utilizando catalizadores para HDS/HDN/HDM que son utilizados bajo condiciones más severas. Estos catalizadores deben soportar temperaturas más altas y atmósferas corrosivas por la presencia de  $H_2S$  y metales como vanadio y níquel (8).

## **Hidrosulfuración (HDS)**

Una de las aplicaciones más importantes de estos procesos lo constituye la HDS, debido a que en las refinerías el azufre es el contaminante mayormente presente, y se encuentra en forma de compuestos orgánicos, el cual es separado de las corrientes del destilado en el crudo por dicho proceso. Los compuestos que contienen azufre, que se encuentran en forma de moléculas orgánicas, reaccionan con hidrógeno y un catalizador, para formar al hidrocarburo libre, mientras que el azufre es eliminado como H<sub>2</sub>S (5).

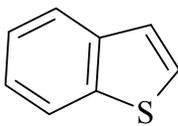
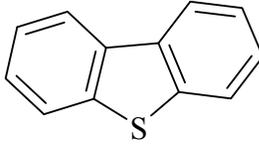
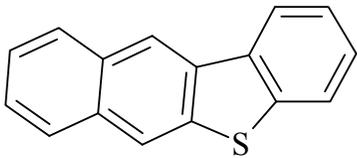
La reacción general de dicho proceso es la siguiente:



## **Compuestos orgánicos comúnmente presentes en el petróleo**

A continuación, se presenta una Tabla con los compuestos orgánicos sulfurados más comunes en las fracciones del petróleo.

Tabla 1. Compuestos orgánicos más comunes presentes en las cargas de petróleo a desulfurar.

Tipos de compuesto	Estructura
Tioles	R-SH
Disulfuros	R-S-S-R'
Sulfuros	R-S-R'
Tiofenos	
Benzotiofeno	
Dibenzotiofeno	
Benzonatotiofeno	

Las reacciones de desulfuración son relativamente simples, son exotérmicas, y generalmente se realizan a temperaturas entre 300-450°C y elevadas presiones de hidrógeno. En la reacción se pueden producir un hidrocarburo saturado y sulfuro de hidrógeno, o un hidrocarburo insaturado y sulfuro de hidrógeno, aún cuando las constantes termodinámicas no favorecen la formación de éstos últimos. Las principales variables que afectan el proceso de hidrodesulfuración son las propiedades de la carga, condiciones de operación y el catalizador como se explica a continuación (9,10):

Propiedades de la carga; las reacciones de hidrodesulfuración dependen en gran

medida de cuán pesada sea la carga y de su origen. Por ejemplo, es más sencillo desulfurar una nafta que un gasoil, debido a la dificultad de remover el azufre de las estructuras aromáticas presentes en este último. Al aumentar el rango de ebullición, aumenta la complejidad de las moléculas donde existe azufre asociado, y con ello aumenta la dificultad de sustraer el mismo (10).

Condiciones de operación; tales como la temperatura, presión parcial del hidrógeno y nivel de carga. La temperatura tiene una gran influencia en el desarrollo de las reacciones de hidrodesulfuración. La mayoría de las reacciones son exotérmicas, observándose, por lo tanto, un incremento de la temperatura a lo largo del reactor. En general, un aumento de temperatura conlleva a una mayor remoción de azufre y nitrógeno. El nivel de carga también es una variable del proceso a controlar, puesto que a cargas más altas el hidrocarburo está menos tiempo en contacto con el catalizador, disminuyendo así el porcentaje de desulfuración y conversión de todas las reacciones. La presión parcial del hidrógeno puede ser definida como la porción de la presión total que aporta el hidrógeno presente en el sistema. La presión total a la cual se opera una unidad rara vez se puede modificar, por lo que la única forma de aumentar la presión parcial del hidrógeno es incrementando esta concentración en el gas de tratamiento.

Catalizador; la activación o desactivación del catalizador depende de la temperatura y de la presión parcial. Cuando la temperatura se eleva por encima de los 350°C, las reacciones de hidrocrqueo se favorecen y comienza a competir con el craqueo térmico a 370°C. Éste último produce, al igual que el primero, compuestos más livianos, pero insaturados con formación de coque, el cual progresivamente obstruye el catalizador desactivándolo. Cuando se incrementa la presión parcial del hidrógeno aumenta la cantidad de azufre y nitrógeno removido y la desactivación del catalizador es más lenta a presiones parciales de hidrógeno mayores, y el ciclo de vida del catalizador será mayor. Esto se debe a que se desfavorecen las reacciones de

craqueo con formación de coque (11).

El catalizador industrial AERO ( $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es vendido en forma de óxido y se debe activar en forma de sulfuro. La activación en catálisis heterogénea en forma de pretratamiento, involucra reducciones de algunas de las especies presentes en el catalizador, que generan fases activas estables, sólo bajo condiciones de reacción, obteniéndose la eliminación de contaminantes en la superficie (12).

En HDS, se ha comprobado el efecto favorable en la actividad catalítica llevando a cabo tratamientos previos aplicados a los catalizadores. Una de las formas más comunes de pretratamiento es la reducción con hidrógeno, en la cual la fase activa de los catalizadores es activada antes de la reacción por medio de un tratamiento reductivo, que genera sitios activos por la pérdida de oxígeno, y dependiendo de la temperatura y el tiempo de reducción pueden presentarse especies con diferentes estados de valencia mínimas, involucrando las formas más activas (13).

Por otro lado, la sulfuración es un proceso aplicado al catalizador para la transformación de la fase precursora en una fase sulfurada más activa, al eliminar las capas de óxido adheridas a este (14). Luego, durante la reacción, el catalizador se desactiva por depósito de coque, debido a la polimerización de hidrocarburos insaturados, y también el catalizador puede envenenarse por depósito de metales (15).

Generalmente, se emplean catalizadores en forma de sulfuros de los metales de transición, soportados y obtenidos a partir de precursores oxídicos.

La hipótesis aceptada, concerniente a las etapas comprendidas en las reacciones en fase fluida catalizadas con sólidos, se delinea como sigue:

Difusión de los reactivos desde el seno de la fase fluida hacia la superficie y los poros del catalizador.

Adsorción (quimisorción) de los reactivos en la superficie exterior y la interior de los poros (centros activos).

Desorción de los productos hacia la fase fluida cercana a las superficies.  
Reacción de los reactivos adsorbidos en la superficie para formar productos.

Difusión de los productos desde los poros y las superficies exteriores hacia el seno de la fase fluida (14).

### **Constituyentes básicos de los catalizadores para hidrodesulfuración**

Los catalizadores empleados para este tipo de reacciones están formados por varios componentes: agente activo, promotor y soporte. El agente activo es propiamente la sustancia catalítica que produce la aceleración de una reacción química específica. Como fase activa se utilizan metales del grupo 6. Los promotores son sustancias químicas que se agregan al agente activo con el objeto de mejorar sus principales cualidades, tales como actividad, selectividad y estabilidad. Dichas sustancias están constituidas por los metales de los grupos 8 al 10. Éstas son muy poco activas catalíticamente, o no lo son, pero adicionadas al agente activo, aumentan significativamente la eficiencia de éste, aunque, en general, se encuentran en una proporción muy inferior a la del agente activo. El soporte es un material inactivo en la reacción, posee gran área superficial, porosidad, y cuya función principal es extender el área del catalizador. Es por eso que el área superficial y la porosidad del soporte son factores fundamentales a la hora de su escogencia (9).

Una ruta valiosa para mejorar el funcionamiento de los catalizadores implica la

búsqueda de nuevos materiales con poros más grandes para ser usados como soportes de los catalizadores para HT, pero estos materiales sólo pueden poseer estabilidad estructural y de textura bajo ciertas condiciones. Así, le da características potenciales a las fases activas y mayor estabilidad al soporte, lo cual da lugar a catalizadores más útiles para HDS (8).

En la búsqueda de catalizadores más eficientes para HDS, se pueden mencionar los sistemas basados en el nuevo tipo de soporte y otras especies como el W promovido con los elementos del grupo 8. Particularmente, como alternativa se han utilizado catalizadores convencionales soportados sobre alúmina de NiMo, sufriendo sinterización y la desactivación debida al coque. Algunos sistemas basados en soportes mesoporosos y metales nobles que se han explorado en diversos laboratorios (16).

### **Mecanismo de hidrodesulfuración del tiofeno**

El mecanismo más ampliamente discutido en la literatura para la hidrodesulfuración de compuestos tiofénicos es conocido como mecanismo de “un centro” (Figura 1), donde la adsorción del tiofeno en la superficie del catalizador se efectúa a través de un par electrónico libre del azufre (un par electrónico libre interactuaría con un sitio de coordinación en la superficie del catalizador). Este mecanismo ha sido deducido por estudios cinéticos realizados por la reacción de HDS de tiofeno catalizada por el sistema CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y tal mecanismo ha sido extrapolado usando W como fase activa (15).

En el primer paso de este mecanismo se propone que ocurre la adsorción en un sitio, por lo cual sólo el átomo de azufre del reactivo experimenta interacciones químicas con el sitio catalítico, el cual es una vacancia aniónica en la superficie catalítica (la vacancia aniónica está representada por un □ en el mecanismo). El

hidrógeno necesario para que ocurra la reacción es suministrado por grupos  $-SH$  vecinos a la molécula reactiva adsorbida. Se transfiere un hidrógeno desde un grupo  $-SH$  adyacente para así producir butadieno y sulfuros superficiales, que se hidrogenan hasta obtener  $H_2S$ .

En este mecanismo se propone que el producto principal es el butadieno, el cual posteriormente es hidrogenado a butano en la superficie catalítica. Existen estudios teóricos que apoyan este mecanismo, puesto que indican que de ocurrir la adsorción del tiofeno por medio del átomo del azufre, se produce principalmente la ruptura del enlace C-S (15).

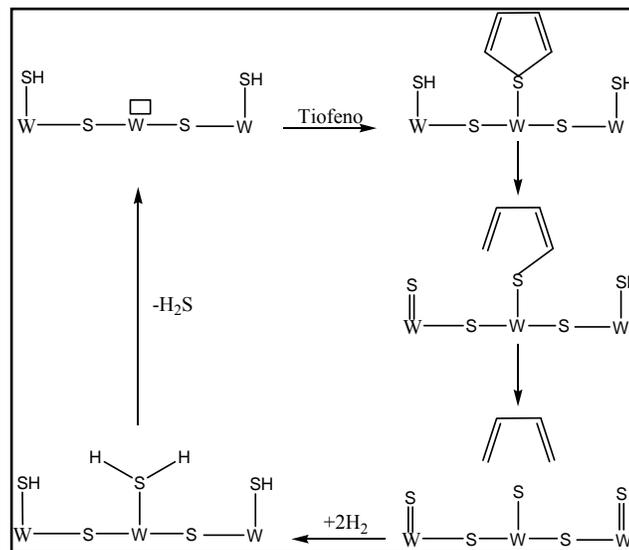


Figura 1. Mecanismo de un centro para la HDS de tiofeno.

### Materiales mesoporosos utilizados como soportes de catalizadores

Los soportes más utilizados para catalizadores de hidrodeshulfuración son con base en alúmina y de sílice, o mezclas de ambos óxidos, resultando más conveniente la alúmina. También, se han utilizado zeolitas, las cuales son materiales de tipo microporosos, y exhiben propiedades catalíticas inusuales, en virtud de su red

cristalina aluminosilíceas. Sin embargo, sus aplicaciones están limitadas por el tamaño reducido de los canales de su red de poros. En consecuencia, se empezó una larga búsqueda de métodos de síntesis capaces de incrementar el tamaño del poro, y, al mismo tiempo, conservar la estructura cristalina tan beneficiosa de las zeolitas (9).

En 1992, se reportó la síntesis de la familia de materiales porosos M41S, que tienen una gran regularidad en la forma y disposición de los poros, y el diámetro de éstos corresponde a la región de los mesoporos (2-50 nm). A diferencia de las zeolitas, el esqueleto estructural de estos materiales, formado casi exclusivamente por sílice, es amorfo. Sin embargo, la síntesis de esta familia de materiales mesoporosos (o nanoporosos) M41S, aumentó las posibilidades de la catálisis heterogénea. Estos materiales han sido el tema de estudio en la comunidad científica, que han trabajado en áreas tales como la síntesis de zeolitas y relacionaron la catálisis y la ciencia de estos materiales. En un corto período de tiempo una gran cantidad de usos potenciales de estos materiales se han desarrollado en el área de la catálisis. Lo que los hace tan interesantes por su alta nanoestructura porosa con arreglo hexagonal de poros tubulares, la facilidad de su síntesis, su tamaño controlado de poro en la región de los mesoporos, sus altas áreas superficiales y volúmenes del poro. La gran mayoría de las publicaciones de estos estudios se ocupan de su uso potencial en la catálisis, que incluye no sólo la modificación de sus características superficiales, sino también la incorporación de la especie activa en el interior de la estructura porosa (8).

Estos materiales fueron sintetizados empleando agregados moleculares autoensamblados como agentes principales de la estructura. Los miembros más destacados de esta familia son: el MCM-41 con una estructura hexagonal y arreglo de poros unidimensional, el MCM-48 con una estructura cúbica y tridimensional y el MCM-50 con una inestable estructura laminar (18,19).

Los materiales mesoporosos MCM-41 y MCM-48 dopados con Al o Zr han

sido también utilizados como soporte para los catalizadores en los procesos de HT. La alta actividad determinada por el uso de los soportes mesoporosos son en gran parte, debido a la alta superficie que favorece la dispersión de la especie activa. Para HDS, se ha encontrado que la mayoría de los estudios se han centrado en el Mo como especie activa y Co o Ni como promotores de la actividad (16).

### **Mecanismo de formación del MCM-41**

A pesar de algunas discrepancias, hay actualmente un consenso amplio en la formación de materiales de M41S, en presencia de los surfactantes, los cuales, dan lugar a un mecanismo cooperativo, donde las interacciones electrostáticas entre los iones inorgánicos y del surfactante juegan un papel dominante en la determinación de la morfología de la mesofase. Esto es, básicamente, un proceso de tres pasos.

El primer paso, conducido por interacciones electrostáticas, es la formación de iones inorgánicos por una parte, y el surfactante por el otro (formación de micelas, Figura 2). Los iones se organizan en una mesofase, teniendo lo más a menudo posible una estructura de cristal líquido; es decir, hexagonal, laminar, o cúbico.

La estructura de la mesofase depende de la composición de la mezcla, del pH, y de la temperatura, (Figura 3).



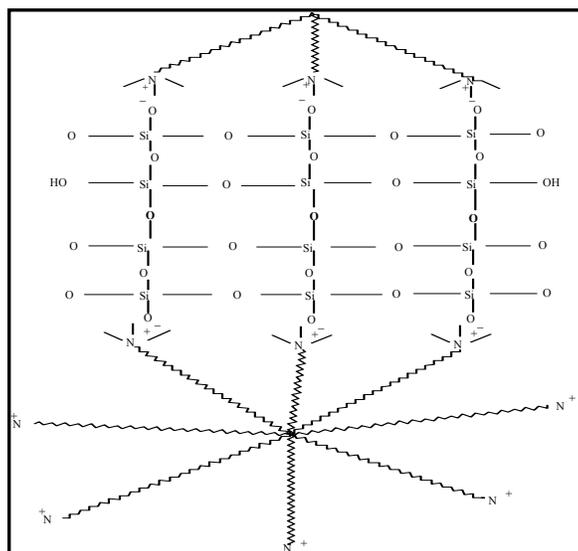


Figura 4. Condensación entre las fuentes inorgánicas de las diferentes micelas.

El MCM-41 es una especie silícea amorfa, cuya estructura está constituida por tetraedros  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  unidos entre sí, formando canales hexagonales de tamaño característico del intervalo de mesoporos. El mecanismo del cristal líquido templante (CLT) sugerido por Beck es intuitivo, e incluye varios aspectos de otros mecanismos de alcance menos generalizado. Estos materiales son formados en la presencia de un surfactante en solución acuosa y la adición de una fuente de silicio o silicio-aluminio, como fuente inorgánica, en medio básico ( $\text{pH} \approx 9,5$ ). En este caso, los surfactantes son del tipo catiónico,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{Br}^-, \text{Cl}^-$ ). Las micelas formadas por fuerzas hidrofóbicas se acercan para formar la mesofase final (hexagonal, cúbica, u otra). Por lo general, los surfactantes usados son bromuro (o cloruro) de hexadecil-trimetil-amonio ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$ ) y sílica como fuente inorgánica. Para la preparación de materiales con mayor condensación entre las fuentes inorgánicas se utiliza tratamientos hidrotérmicos (9,20).

Inicialmente, se propusieron dos rutas de reacción; en la primera se planteó la formación de la mesofase hexagonal, mediante la agrupación de micelas tubulares y,

posteriormente, ocurre el ataque de la fuente inorgánica, cubriendo la mesofase sin intervenir en la formación de la misma. La posterior calcinación produce el material final. Esta ruta fue rechazada, puesto que para que ocurra la concentración de surfactante en la solución debe ser muy alta y, para la síntesis de los materiales, el surfactante está en muy bajas concentraciones. En la segunda ruta, las micelas de surfactantes individuales son rodeadas por la fuente inorgánica, la cual sí participa en la formación final de la mesofase, y en la final compactación de las micelas. La final calcinación produce un material libre de surfactante, que se puede usar para reacciones en catálisis (21). Estas vías de formación propuestas del material MCM-41 se ilustran en la Figura 5.

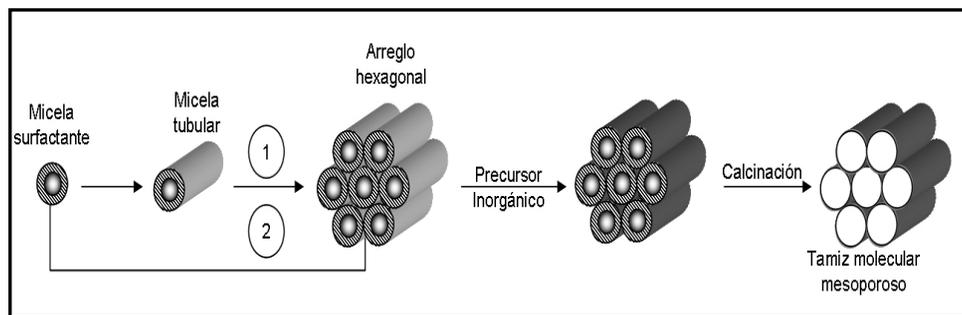


Figura 5. Posibles vías de formación del material MCM-41.

El rol del surfactante en la síntesis de los materiales M41S ha sido muy estudiado. Se ha descubierto que surfactantes con cadenas alifáticas cortas ( $C_6$  y  $C_8$ ) no son apropiados para la síntesis de materiales M41S, debido a su alta solubilidad y a veces sólo producen materiales zeolíticos. También, altas temperaturas de síntesis ( $150^\circ\text{C}$ – $200^\circ\text{C}$ ) durante la formación del gel no son apropiadas, porque aumentan la solubilidad del surfactante. Es conveniente saber que, de acuerdo a la longitud de la cadena hidrocarbonada del surfactante, se puede controlar el tamaño de los poros; cadenas más largas producen poros más grandes, porque el volumen de la región hidrofóbica de las micelas aumenta. A veces, cuando se usan surfactantes de cadenas medianas, como  $C_{10}$  o  $C_{12}$ , se usa un ayudante orgánico, como decano, durante la síntesis. Al ser agregados al medio de síntesis éstos se alojan en la región hidrofóbica,

aumentando también el volumen de las micelas y produciendo poros con diámetro mayor (19).

Los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos son los que poseen una elevada porosidad, y, por tanto, elevada área superficial para que la relación de área activa por unidad de volumen sea alta, y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos. Uno de los procesos que permiten la optimización de las propiedades físicas requeridas en un catalizador heterogéneo es la incorporación de una fase activa metálica sobre materiales de elevada resistencia mecánica, área superficial y volumen de poros, en el que es importante que el metal quede altamente disperso (22).

Entre los miembros de la familia M41S, la síntesis y aplicaciones catalíticas de los materiales mesoporosos tipo MCM-41 se ha investigado ampliamente. La gran área de superficie de los materiales M41S hace a estos materiales muy atractivos como soportes para las fases activas. Las estructuras mesoporosas han sido probadas como soportes para ácidos, bases y metales u óxidos metálicos (15). Se han realizado trabajos de investigación para reacciones de HDS de tiofeno, en las que se ha encontrado que los catalizadores constituidos por los componentes tradicionales como son alúmina, carbón activado, entre otros, dan una actividad catalítica menor que para aquellos en los que se emplean materiales del tipo poroso como es el caso del MCM-41 y del MMS, los cuales poseen mayor área superficial.

### **Propiedades de los catalizadores**

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 (22).

La aplicación industrial de un catalizador heterogéneo requiere de la optimización de sus tres principales características: actividad, selectividad y estabilidad. La actividad es consecuencia directa del efecto acelerador, y se define como la rapidez de reacción en moles transformados por segundos y por gramo del catalizador. En otras palabras, es la cantidad de reactante que se transforma en producto al entrar en contacto con el catalizador (13).

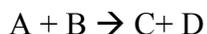
La selectividad de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad es debida a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales desembocan en una mayor cantidad del producto o en nuevos productos. Un catalizador es más selectivo mientras conlleve a la producción de una mayor cantidad del producto deseado. La estabilidad de un catalizador es la que se relaciona directamente con la vida útil del mismo (7). Es decir, un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantienen casi invariantes frente al tiempo de utilización. La buena estabilidad de un catalizador implica una fuerte resistencia a los venenos, frecuentemente presentes en la corriente de reactivos que ha de transformarse (6).

El fenómeno de desactivación está íntimamente ligado a la estabilidad del catalizador. Entre las principales causas de desactivación se encuentran: el envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente, como la coquificación (formación de carbón) de la superficie por deshidrogenación de algunos hidrocarburos, sinterización por crecimiento y aglomerado de las partículas metálicas, pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador, entre otras (7).

## Aspectos fundamentales de la catálisis

Si se considera que más del 90% de los procesos industriales conllevan alguna etapa catalítica, se entiende la importancia económica de la catálisis. Si además, se establece que el objetivo a conseguir en cualquier reacción química es el de dirigir ésta hacia la formación de los productos deseados, con un 100% de selectividad, evitando la formación, separación, y almacenamiento de subproductos, se llega a la conclusión de que catalizadores altamente selectivos, el conocimiento de la naturaleza de los centros activos y los mecanismos a través de los cuales catalizan las reacciones, es un objetivo de primera magnitud en química fundamental. El término catálisis agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente in-situ. Bajo tal condición, la catálisis es una rama de la cinética química. La cinética química se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas, tomando en cuenta el mecanismo en el nivel molecular de tales transformaciones. El concepto de rapidez de reacción traduce que tan rápido en un sistema se produce una transformación química. La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas, las cuales, en su conjunto, constituyen el mecanismo de reacción. La rapidez se define en términos de parámetros que pueden ser medidos durante la transformación; así, se puede definir como la variación de la concentración de uno de los reactivos que desaparece, o de uno de los productos que aparece, en el sistema respecto del tiempo (23).

Para una reacción química del tipo



La rapidez de la reacción puede representarse como:

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} = +\frac{d[D]}{dt} ,$$

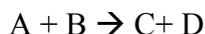
donde:

$$\frac{d[A]}{dt} , \frac{d[B]}{dt} , \frac{d[C]}{dt} \text{ y } \frac{d[D]}{dt}$$

representan la variación de la concentración de A, B, C o D respecto del tiempo, y el signo (-) representa la desaparición de reactivos (A o B) y el signo (+) la aparición de productos (C o D).

De manera general, las características de una reacción pueden ser determinadas si se conoce a cada instante la composición química del sistema.

En la mayoría de las reacciones, la rapidez de transformación es proporcional a la concentración de reactivos elevados a una potencia; por ejemplo para la reacción:



$$V \propto [A]^p[B]^q , \text{ o } V = k[A]^p[B]^q ,$$

donde:

k = constante de proporcionalidad (constante de rapidez).

p y q = órdenes parciales de reacción.

p + q = n = orden global de reacción.

Los órdenes de rapidez pueden ser enteros, fraccionarios, positivos, negativos, y hasta cero. En general, este orden no está relacionado con la estequiometría de la reacción, sino, más bien con el mecanismo de la misma.

Para que una reacción química se lleve a cabo, es necesario suministrar una cierta cantidad de energía a las moléculas de reactivo. Éste proceso puede ser representado de la manera siguiente para la reacción anterior (Figura 6).

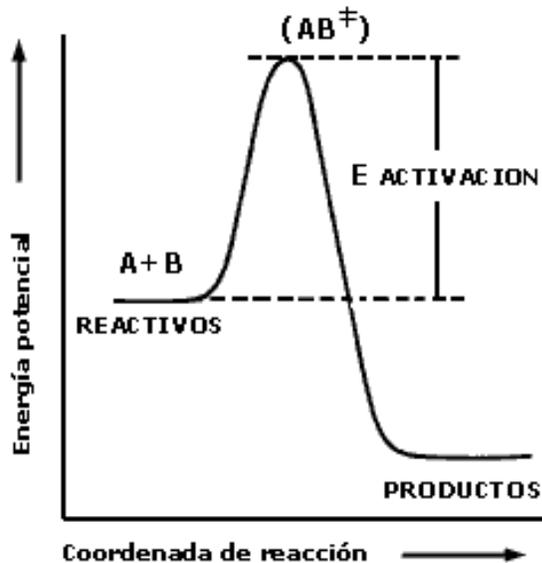


Figura 6. Diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica.

Las moléculas de A y B son "activadas" de manera que se favorezca su combinación para llegar a un cierto "estado de transición" o "complejo activado" ( $AB^{\ddagger}$  en el diagrama), el cual, al descomponerse, puede dar lugar a los productos. La barrera energética que separa los reactivos de la formación del complejo activado se denomina energía de activación.

La rapidez de reacción depende de esa energía de activación, a través de la constante de rapidez ( $k$ ). Esta constante depende también de la temperatura y la forma matemática de representarla es a través de la llamada Ecuación de Arrhenius.

## Ecuación de Arrhenius

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

donde:

$k$  = constante de rapidez

$k_0$  = factor pre-exponencial

$E_a$  = energía de activación

$R$  = constante de los gases ideales

$T$  = temperatura en kelvin.

De la ecuación de Arrhenius, se puede observar que la dependencia de la rapidez de reacción con respecto a la barrera energética ( $E_a$ ) es inversamente exponencial. El término  $k_0$  o factor pre-exponencial comprende el número de choques efectivos entre las moléculas de reactivo, encontrando su origen en la teoría cinética de los gases. El término exponencial que incluye la energía de activación en la ecuación anterior es mayor que el término pre exponencial ( $k_0$ ) siendo, por tanto el factor determinante de la rapidez de una reacción química. En la Figura anterior, se observa que los productos se encuentran en un nivel energético menor que los reactivos, lo que significa que durante la reacción se ha producido una liberación de energía, generalmente en forma de calor. La reacción en cuestión se denomina entonces exotérmica (23, 24).

Un catalizador es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la rapidez total de la misma, regenerándose generalmente en el último paso de la reacción. Una reacción puede llevarse a cabo en una, dos o varias etapas denominadas elementales, durante las cuales participan las moléculas de los

reactivos. En general, existirá una etapa más lenta que las otras, y será ésta la que determine la rapidez global de la transformación. Catalizar una reacción implica reemplazar este paso por varias etapas más rápidas, que se llevan a cabo sólo en presencia del catalizador. Esto significa que la intervención del catalizador abre un camino nuevo a la reacción, compuesto de reacciones elementales con energía de activación menor (23, 24).

### **Antecedentes de algunos trabajos realizados y su aplicación en reacciones de HDS**

Debido a las características anteriormente expuestas respecto a las excelentes propiedades de los materiales mesoporosos, se han realizado diversos trabajos de investigación con estos materiales, del tipo MCM-41, generalmente, con miras a mejorar la actividad y vida de los catalizadores tradicionalmente utilizados en la industria de refinación.

Al respecto, se estudiaron catalizadores para HDS soportados en MCM-41 y MMS, utilizando como fase activa el tungsteno y el níquel como promotor. En esta investigación, se varió el orden de impregnación de los metales en cada uno de los soportes, se encontró catalizadores más activos al impregnar primero el tungsteno como fase activa, y posteriormente el níquel como promotor, y el soporte más adecuado fue el MMS, debido a la presencia de la mesoporosidad extra-estructural que posee este material, que lo hace más efectivo e idóneo. Sin embargo, el material MCM-41 resultó ser también eficiente y con una alta estabilidad y resistencia al envenenamiento, las fases encontradas fueron  $WO_3$  y  $NiO$ , no hubo sinterización (7).

En un estudio similar, se realizaron dos series de catalizadores con fósforo Ni-W/ $Al_2O_3$  preparados por dos métodos. La influencia de la concentración del fósforo y la dispersión de los compuestos formados en forma de óxidos fueron estudiados. El

incremento del fósforo en los catalizadores NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impidió la formación de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y aumentó la cantidad de iones de Ni<sup>2+</sup> en la forma de óxido de níquel presente en las muestras. Este efecto del fósforo se percibe mejor cuando el fósforo primero se agrega a la alúmina, seguido por la co-impregnación con el níquel y el tungsteno.

Al incorporar fósforo directamente a la matriz del soporte se encontró mayor actividad para la reacción de HDS de tiofeno, sin embargo para la incorporación del fósforo posterior a los metales la actividad disminuyó notablemente.

El compuesto formado en la superficie fue AlPO<sub>4</sub>, el cual se forma en las muestras con independencia del procedimiento de la preparación, y bloquea los sitios activos. También, fue encontrado que el contenido creciente de fósforo en las muestras lleva a un grado de polimerización creciente a la especie del tungsteno. La presencia de fósforo cambia la dispersión de los componentes activos, y por ello disminuye su funcionalidad.

Teniendo en cuenta las distintas propiedades que presentan los materiales y los metales mencionados anteriormente, en el presente Trabajo de Grado se estudiaron catalizadores con base en tungsteno, promovidos con níquel y modificados con diferentes porcentajes de fósforo, soportados en MCM-41, los cuales se emplearon para la reacción de HDS de tiofeno. Se caracterizaron por técnicas como difracción de rayos X, isoterma de adsorción, área superficial, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, espectroscopia infrarroja y microscopia electrónica de transmisión.

## **METODOLOGÍA**

### **Síntesis de los catalizadores**

La síntesis de los catalizadores estuvo dividida en dos partes; la primera involucró la preparación del soporte MCM-41 puro de óxido de silicio. La segunda parte correspondió a la impregnación de las sales de tungsteno, níquel y la adición de fósforo.

### **Síntesis del soporte MCM-41 puro de óxido de silicio**

En un beaker de 500 ml se preparó una solución mezclando 150 ml de agua desionizada y 14 ml de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) al 25% con agitación constante. Después, muy lentamente, se le agregó 18,34 g del surfactante, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTABr), hasta que se obtuvo una solución transparente, y se dejó agitar por media hora a una temperatura de 60°C. Por otra parte, se preparó una solución mezclando 100 ml de agua desionizada y 16 g de hidróxido de sodio (NaOH) hasta disolución total. Luego, se añadió 12 g de sílice (SiO<sub>2</sub>) lentamente, bajo agitación magnética constante, a una temperatura no mayor de 70°C, por 15 minutos y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, se le añadió la solución fría de NaOH/SiO<sub>2</sub>, poco a poco y con agitación, a la solución preparada inicialmente con el surfactante. Se ajustó el pH de la mezcla con la adición de ácido sulfúrico diluido y se agitó durante 2 horas a 60°C. Transcurrido este tiempo, se colocó el gel obtenido en añejamiento por 24 horas, se recuperó el sólido por filtración al vacío, se lavó con agua destilada, y se secó en una estufa a 70°C durante toda la noche. Finalmente, se calcinó en una mufla a 550°C durante 8 horas y así se obtuvo el material mesoporoso puro de óxido de silicio MCM-41.

## **Síntesis de los catalizadores 12-3% WNi y 0, 1, 2 y 3% P soportados en MCM-41**

Se adicionaron las cantidades necesarias de las sales de los metales y de ácido fosfórico para las impregnaciones sobre los soportes. Para la síntesis de los catalizadores se utilizó el método de impregnación incipiente sucesiva. Se pesó una cantidad conocida de metatungstano de amonio ( $\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_{39}\text{W}_{12}$ ) 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, hasta total sequedad sobre una plancha de calentamiento a 70°C. Posteriormente, el sólido resultante se dejó secar en la estufa a 80°C durante toda la noche, y luego se calcinó en una mufla a 500°C por 5 horas. Posteriormente, se pesó una cantidad de nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), y se disolvió en 50 ml de etanol absoluto. A esta solución se le agregó el sólido que se calcinó anteriormente, conteniendo el tungsteno. Se procedió de la misma forma descrita anteriormente, se calentó sobre una cocinilla a una temperatura de 70°C, y se agitó constantemente con varilla de vidrio. Cuando el volumen se redujo a la mitad se adicionó la cantidad apropiada de ácido fosfórico, correspondiente a cada porcentaje de fósforo en los catalizadores. Una vez que se eliminó toda el agua, se colocó el sólido en la estufa nuevamente a 80°C durante toda la noche y se calcinó a 500°C por 5 horas. Así, se obtuvieron los catalizadores 12-3% WNi con los diferentes porcentajes de fósforo sobre el soporte MCM-41.

## **Caracterización fisicoquímica de los catalizadores**

Existen muchas técnicas fisicoquímicas a través de las cuales se puede conocer e identificar las características o propiedades fundamentales y superficiales de los catalizadores, con el objetivo de entender su comportamiento y reactividad en función de las propiedades adquiridas en su síntesis. Las técnicas de caracterización de los sólidos sintetizados en este trabajo son las siguientes: difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía infrarroja (IR), medidas de área superficial por el método de BET,

espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

### **Difracción de rayos X**

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

Toda esta información está condensada en la siguiente ecuación:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta,$$

donde:

$\lambda$  = la longitud de onda de radiación de rayos X utilizada en el difractómetro

$d_{hkl}$  = la distancia entre los planos de reflexión en Å

$\theta$  = es el ángulo de la reflexión o línea característica, también conocida como ángulo de Bragg (25).

Aunque es una de las técnicas más utilizadas en evaluaciones cuantitativas, la difracción de rayos X, presenta el inconveniente de que dichas determinaciones se hacen en forma relativa por comparación. El registro experimental obtenido en el análisis, llamado patrón de difracción, contiene elementos particulares de cada material; por ello, es útil para obtener información respecto al tamaño de partículas, fase cristalina y el carácter estructural del catalizador (25,26).

Para la obtención de los diferentes difractogramas de las muestras se empleó un difractómetro marca Phillips modelo PW 3710 con radiación Cu K $\alpha$ = 1,5418 Å y una rapidez de paso utilizando 0,02°/segundo, con barridos en las regiones de 1-10°/2 $\theta$  y 20-50°/2 $\theta$ . A través de esta técnica, se confirmó la estructura del soporte y las fases cristalinas de los catalizadores, además se pudo diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra y estimó el tamaño de las partículas.

### **Medidas del área superficial por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)**

En la catálisis heterogénea, el camino catalizado incluye una o más reacciones elementales que se realizan en la superficie del catalizador. Antes de que pueda producirse una reacción elemental de este tipo, se tiene que realizar la adsorción de una sustancia. En la adsorción química, cada molécula se mantiene unida a la superficie mediante fuerzas químicas. Estas debilitan uno o más enlaces de la molécula para formar nuevos enlaces con la superficie. En la adsorción física, las moléculas se mantienen unidas a la superficie mediante fuerzas físicas del mismo orden que las fuerzas de atracción en un gas real (fuerzas de van der Waals). Estas fuerzas no pueden debilitar apreciablemente los enlaces moleculares. Por esto, la adsorción física no facilita la reacción (en realidad, la adsorción química, y no la física, es la que da lugar a la catálisis heterogénea). Sin embargo, se estudian las isothermas de adsorción física de un catalizador, ya que puede determinarse a partir de ellas el área superficial y la distribución de tamaños de poros, entre otras (27). Sólidos de diferentes texturas poseen isothermas de adsorción de diferentes formas, puesto que la forma de la isoterma está directamente ligada a la manera en que las moléculas del gas son adsorbidas y, por ende, a las diferentes formas y tamaños de poros (27).

El método más utilizado para la determinación de áreas superficiales está basado en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Las suposiciones hechas

para utilizar esta teoría son las mismas hechas por Langmuir, sólo que introduce nuevas suposiciones como; el tratamiento de la monocapa sirve como sitio de adsorción para la segunda capa y así sucesivamente, ignorando las interacciones laterales y asumiendo una superficie homogénea. Además, se considera que el calor de adsorción, liberado a partir de la segunda capa, es igual al calor de licuefacción del gas, y la velocidad de evaporación de la segunda capa y subsecuentes capas son iguales (28). Con todas estas suposiciones la ecuación de BET se escribe:

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

donde:

$P_0$  = presión de saturación del vapor

$C$  = constante

$V_m$  = volumen de la monocapa

$V_{\text{ads}}$  = volumen del gas adsorbido

Usando el volumen de la monocapa y la ley de los gases ideales, se puede obtener el número de moléculas adsorbidas, y conociendo el área de cada molécula, es posible conocer el área disponible para la adsorción, conocida como superficie específica, la cual es una propiedad característica de todo sólido, sean catalizadores o adsorbentes. Los valores obtenidos se expresan en función de la masa de la muestra  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La fórmula usada para el cálculo del área del catalizador:

$$\text{Área} = 3,99 \frac{\left( 1 - \frac{P}{P_o} \right) \cdot A \cdot V_{\text{cal}}}{A_{\text{cal}} \cdot m}$$

donde:

$$P/P_0 = 0,3$$

A = desorción de la muestra

$A_{\text{cal}}$  = desorción en la calibración

$V_{\text{cal}}$  = volumen usado en la calibración

m = masa de la muestra

Para la realización de esta medida se utilizó un porosímetro ASAP 2010 marca Micromeritics. El área superficial del soporte y de los catalizadores se determinó aplicando el método de BET, basado en la adsorción física de nitrógeno en un rango de presión relativa comprendida entre 0,1 y 0,3.

### **Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

La XPS se basa en el efecto fotoeléctrico. 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 (29):

$$KE = h\nu - BE - \theta,$$

donde:

KE = es la medida de la energía cinética del electrón

$h\nu$  = energía de la radiación excitada

BE = la banda de energía del sólido

$\theta$  = Ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra

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 (30).

En esta técnica se utilizó un equipo VG-Escalab, modelo 220-XL, con radiación de  $K\alpha$  del magnesio; la señal de C 1s a 285,6 eV, se usó como estándar interno para determinar las energías de enlace de los elementos estudiados. La técnica de XPS proporciona información sobre la composición química superficial de los elementos que componen a los catalizadores, y también del estado de oxidación y naturaleza de los mismos.

### **Microscopía electrónica de transmisión (MET)**

El MET es una de las herramientas más versátiles para la caracterización de materiales, éste suministra imágenes en un plano, producto de la interacción de un haz de electrones (emitidos de un filamento de W o  $LaB_6$ ) de alta energía con la muestra.

Los electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo (100 kV-1000 kV) y focalizados mediante dos lentes condensadores sobre una muestra delgada, transparente a los electrones. Después de pasar a través de la muestra; los electrones son recogidos y focalizados por el lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen es ampliada aún más, gracias a los lentes proyectores, los cuales controlan la ampliación de la imagen en la pantalla fluorescente. La imagen final se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica (26).

Se utilizó un microscopio electrónico marca Hitachi, modelo H-600 de 100 kV. Esta técnica permitió obtener información acerca de la morfología interna del soporte y de los catalizadores, microestructura del material y dispersión del metal sobre la superficie del mismo.

## **Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR)**

Como es bien sabido, una molécula no es una estructura rígida, y a la temperatura ordinaria los átomos que la forman oscilan o vibran constantemente alrededor de sus posiciones de equilibrio. La amplitud de las oscilaciones es muy pequeña (entre 0,01-0,1 Å), y su frecuencia de vibración es relativamente elevada, (de  $10^{12}$  a  $10^{14}$  Hz). Esta frecuencia es de la misma magnitud de la radiación infrarroja, por eso debe esperarse haya interacción de dicha radiación con las vibraciones atómicas de una molécula, llamadas corrientemente vibraciones moleculares. En efecto, al iluminar un conjunto de moléculas, con radiación infrarroja de frecuencia apropiada, ocurre una absorción por las moléculas de la energía de la radiación. El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida (o transmitida) por una muestra de sustancia en función de la longitud de onda o del número de ondas, se llama espectro infrarrojo, el cual está íntimamente relacionado con las vibraciones moleculares. La espectroscopia infrarroja ha llegado a ser una de las técnicas más importantes para la determinación de estructuras moleculares. Su característica más resaltante es la posibilidad de identificar los grupos funcionales de un compuesto (31).

Para esta técnica se utilizó un espectrómetro FT-IR, marca Thermo Scientific, Smart OMNI-Transmission, Nicolet iS10, las pastillas se prepararon con una prensa hidráulica Perkin-Elmer. Esta técnica permitió obtener información acerca de la estructura de los catalizadores. El análisis consiste en preparar unas pastillas de una mezcla homogénea del catalizador con KBr, las cuales se analizarán en el infrarrojo.

### **Medidas de actividad catalítica**

Ésta se llevó a cabo en dos partes, en la primera, los catalizadores se sometieron a un pretratamiento, y en la segunda se realizó la reacción de hidrodesulfuración de

tiofeno a presión atmosférica y con los parámetros que se describen a continuación para cada uno de los procesos realizados. Para el pretratamiento y la reacción para HDS se empleó el sistema mostrado en la Figura 7.

### Pretratamiento (Proceso de sulfuración con CS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>)

Este proceso se llevó a cabo en un reactor tipo pyrex de flujo continuo y lecho fijo, con una corriente de disulfuro de carbono a 300°C durante 2 horas. Esta etapa tiene como finalidad promover la fase activa formando el sulfuro de ésta y evitar el ambiente oxidante sobre la superficie del catalizador.

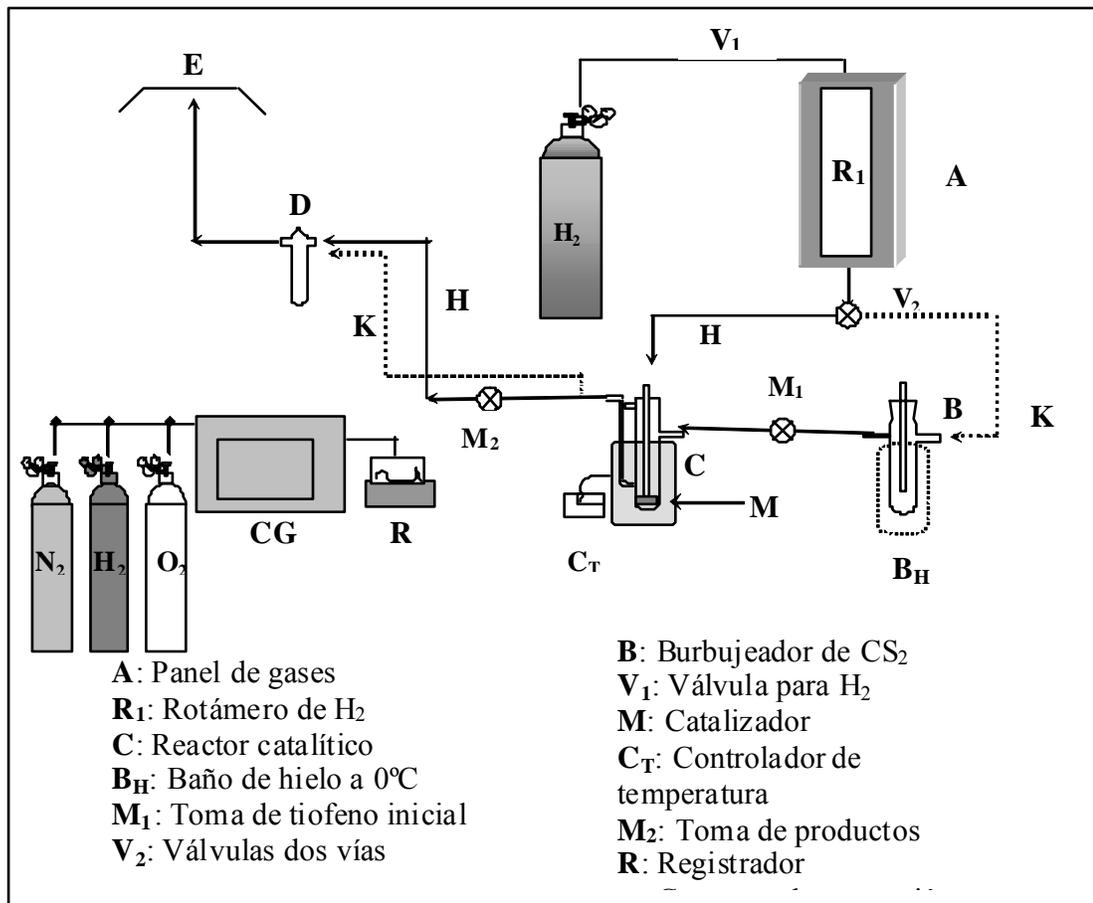


Figura 7. Esquema del sistema empleado para el pretratamiento y las reacciones catalíticas.

## **Reacción de hidrosulfuración**

La actividad del catalizador en la hidrosulfuración de tiofeno, está referida a la conversión porcentual de tiofeno en función del tiempo, a presión atmosférica y a una temperatura dada. Para llevar a cabo esta reacción se utilizó el mismo sistema de reacción empleado para el proceso de sulfuración, la reacción de HDS se realizó inmediatamente después de finalizada la sulfuración, en un sistema que corresponde a un bucle abierto, mediante el cual se puede manipular la temperatura y flujo. Se introdujo el tiofeno ( $C_4H_4S$ ) al reactor con una corriente de hidrógeno ( $H_2$ ), se agregó 250mg del catalizador, se ajustaron las variables de temperatura y flujo a  $400^\circ C$  y 100 ml por minuto respectivamente, se siguió la reacción durante 3 horas, tomando inyecciones de los productos obtenidos por la reacción cada diez minutos. La variación de la concentración de tiofeno en el tiempo se analizó en un cromatógrafo de gases (Varian, modelo 3700) con una columna empacada (Porapak) a  $170^\circ C$ , utilizando  $N_2$  como gas de arrastre.

## **Tratamiento de datos**

Se utilizó una hoja de cálculo (mostrada en el apéndice C), la cual contenía los parámetros a estudiar y se hicieron los cálculos correspondientes a actividad catalítica y porcentaje de conversión para la HDS de tiofeno. Esta hoja se basa en calcular los moles de tiofeno convertidos en un determinado tiempo, en relación a los moles iniciales de tiofeno en la reacción. El programa indica estos valores a partir del área de los cromatogramas obtenidos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez sintetizados los catalizadores, se procedió a caracterizarlos mediante las técnicas anteriormente descritas. A continuación se presentan los resultados obtenidos:

### Difracción de rayos X

En la Figura 8, se muestran los patrones de difracción de rayos X (DRX) correspondientes al soporte MCM-41 puro de óxido de silicio, sin calcinar (a) y calcinado (b). Se observa que ambos patrones presentan cuatro reflexiones, una de mayor intensidad en el plano (100) y otras tres de menor intensidad en los planos (110), (200) y (210), características de la estructura hexagonal, con una distribución de poros simétrica, típica del MCM-41, de acuerdo a lo reportado en la literatura (19). Así mismo, se puede observar que el patrón de difracción de rayos X del material MCM-41 después de calcinar, presenta reflexiones de mayor intensidad que el material antes de calcinar, indicativo de una estructura más ordenada, lo cual es originado por la remoción del surfactante de los poros y a la deshidratación de las especies inorgánicas, originando más átomos de silicio completamente condensados ( $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ) o altamente condensados ( $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ ). También, se origina una contracción de la estructura indicada por el desplazamiento de la reflexión (100) hacia valores mayores de  $2\theta$ .

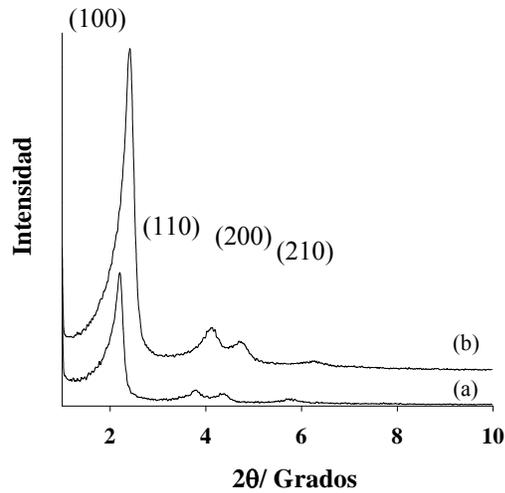


Figura 8. Patrones de difracción de rayos X del MCM-41, (a) sin calcinar, (b) calcinado.

En la Figura 9, se muestran los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores desde 0% hasta 3% de fósforo.

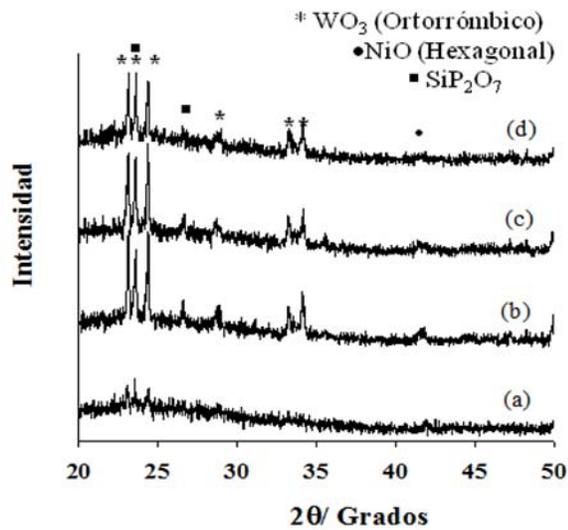


Figura 9. Patrones de difracción de los catalizadores sintetizados WNi/MCM-41 (a) 0% P, (b) 1% P, (c) 2% P y (d) 3% P.

Se pueden observar tres reflexiones intensas entre 23 y 25°/2θ, correspondiente

a los planos (001), (020) y (200) y otras tres de menor intensidad para los planos (120), (111), (220) características de la estructura ortorrómbica del trióxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ), que representa la fase activa en los catalizadores sintetizados. También, se puede observar la reflexión característica de la estructura hexagonal del óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) a  $41,7^\circ/2\theta$  correspondiente al plano (012). Con respecto al fósforo, se nota la ausencia del  $\text{P}_2\text{O}_5$ , debido a que ninguna de sus reflexiones aparecen en el rango señalado en la literatura, para ello se atribuye la formación de un compuesto originado por la interacción de los átomos de silicio del soporte con el fósforo. En este caso corresponden 2 reflexiones, una a los  $23,7^\circ/2\theta$ , la cual está solapada por las reflexiones intensas del  $\text{WO}_3$  y otra reflexión a los  $267^\circ/2\theta$ , la cual está ausente en el patrón de difracción de rayos X del catalizador que no contiene fósforo (0%P) y está presente en los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores que lo contienen. El compuesto formado es  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ , el cual no es completamente cristalino, y por ello no aparece reportada su estructura. Además, es claramente notorio que los patrones de difracción de los catalizadores que contienen fósforo muestran reflexiones más intensas, lo que pudiera sugerir que el fósforo promueve el crecimiento de los cristales de ambas fases ( $\text{WO}_3$  y  $\text{NiO}$ ).

### **Análisis textural y medidas de área superficial**

La adsorción de moléculas ha sido ampliamente utilizada en la distribución dimensional del poro del catalizador. En este sentido, se ha utilizado la fisisorción de  $\text{N}_2$  para caracterizar la porosidad de las muestras.

En la Figura 10, se representa la isoterma de adsorción de nitrógeno del material MCM-41, la cual es del tipo IV según la IUPAC, característica de sólidos mesoporosos. Se observa a presiones relativas bajas un llenado de poros de menor diámetro que corresponde a los microporos, mientras que a presiones relativas

intermedias se puede observar una inflexión que indica la condensación capilar en mesoporos, y a presiones relativas medias a altas hay un plató, la cual es debida a la saturación de los poros. En esta isoterma no se observa ciclo de histéresis por la presencia de poros cilíndricos abiertos en ambos extremos.

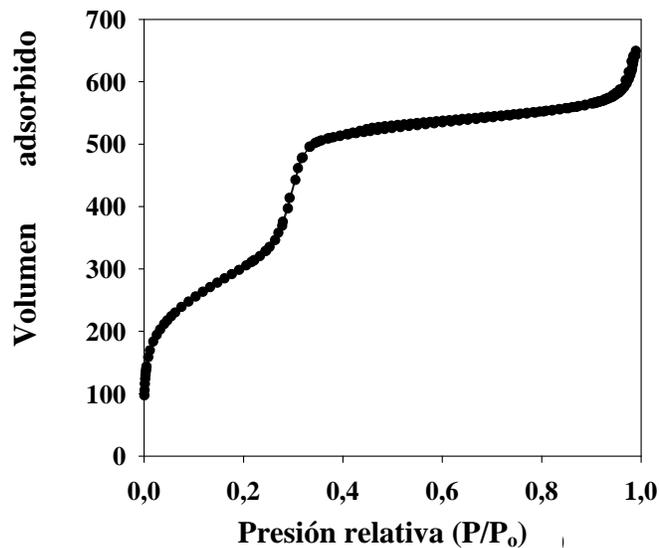


Figura 10. Isotherma de adsorción del material MCM-41.

Así mismo, en la Figura 11, las isothermas de los catalizadores muestran un llenado de poros a presiones relativas bajas, y a presiones relativas intermedias se observa la rama asociada a la condensación capilar la cual es muy pequeña o casi nula, lo cual indica el desgaste de la estructura mesoporosa durante la preparación de los catalizadores o un posible bloqueo de estos por las fases impregnadas.

Cabe destacar, que para este análisis los materiales se sometieron a ciertas condiciones, entre ellas una temperatura de desgasificación de 300°C, la cual destruye al material, ya que éste tiende a absorber agua, y al someterse a esta alta temperatura el agua se convierte en vapor de agua y éste rompe las paredes de material, formando

apilamiento de partículas lo cual da lugar a la histéresis de tipo B. Ésta es ausente en el material de partida (MCM-41).

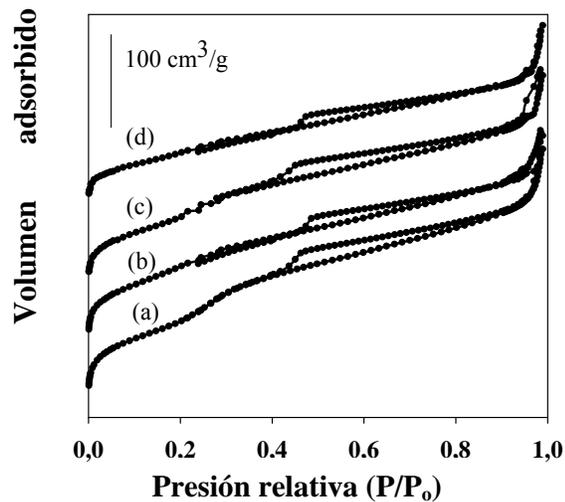


Figura 11. Isotherma de adsorción de los catalizadores. (a) 0%P, (b) 1%P, (C) 2%P y (d) 3%P. (Temp. 300°C).

Por otro lado, se analizaron nuevamente los catalizadores pero disminuyendo la temperatura de desgasificación a 80°C, es notable un comportamiento distinto en la figura 12, en las isothermas puede verse un llenado en la región de los microporos, luego la inflexión correspondiente a la condensación capilar, en donde, a medida que se incorpora el fósforo la adsorción de nitrógeno de hace menor y por consiguiente la condensación capilar también disminuye. En las isothermas no se observa ciclo de histéresis, ya que el efecto de las condiciones de operación es menos destructivo y de esta manera es notable la retención de la estructura mesoporosa.

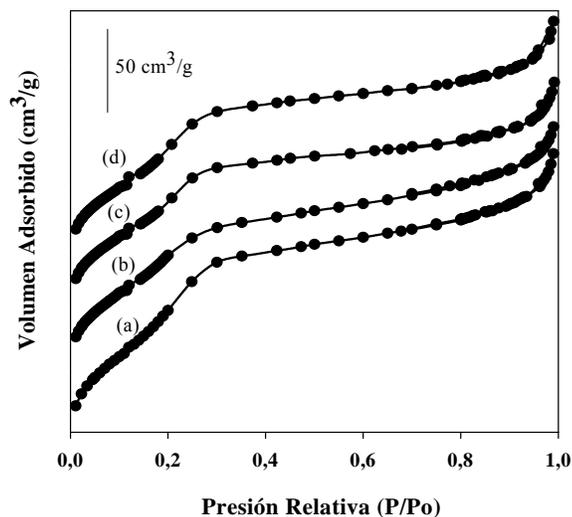


Figura 12. Isotherma de adsorción de los catalizadores. (a) 0%P, (b) 1%P, (C) 2%P y (d) 3%P. (Temp. 80°C).

El área superficial del soporte y los catalizadores se determinaron por el método de BET, y se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Medidas de área superficial (A.S), volumen de poro (V.p) y diámetro de poro (D.p) del material MCM-41 y los catalizadores con diversos porcentajes de fósforo.

Muestra	A.S. (m <sup>2</sup> /g)	V.p. (cm <sup>3</sup> /g)	D.p. (nm)
MCM-41	1200	0,89	3,68
NiW (0%P)	711	0,77	3,00
NiW (1% P)	650	0,70	2,61
NiW (2% P)	600	0,61	2,08
NiW (3% P)	534	0,52	1,97

El material mesoporoso puro de óxido de silicio MCM-41, como era de esperarse, presentó elevada área superficial, de 1200 m<sup>2</sup>/g. Sin embargo, al impregnar la fase activa correspondiente al WO<sub>3</sub>, el promotor al NiO y el fósforo, es notable que para los catalizadores el área disminuye marcadamente, producto de la impregnación

de estas fases, lo cual logra un incremento de masa por unidad de área. Además, las calcinaciones a las cuales fueron sometidas los materiales originan un posible colapso parcial de la estructura. A medida que se incrementa la cantidad de fósforo en la estructura, el volumen y diámetro de poro disminuyen, esto puede deberse al bloqueo de los poros y, por lo tanto, se hace cada vez más pequeño. También, es notable que todos los catalizadores poseen un diámetro de poro correspondiente al rango de los mesoporos.

### **Microscopía electrónica de transmisión**

En la Figura 13, se muestra la micrografía de transmisión para el material MCM-41 de partida.

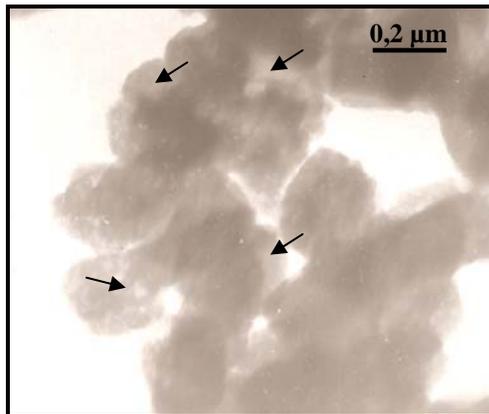


Figura 13. Micrografía de transmisión del material MCM-41.

Puede verse claramente la estructura porosa y compacta del material representado por los puntos más claros que se muestran con las flechas, se puede observar formas alargadas y laminares, representativas del arreglo de la estructura, sin embargo, no es notable el arreglo de simetría hexagonal de poros bien definido que caracteriza al material MCM-41, posiblemente debido a la preparación de la muestra o la resolución del equipo, aunque se observó por difracción de rayos X que el material presentó la estructura ordenada esperada.

En las Figuras que se muestran a continuación (Figura 14 a Figura 17) se observan la morfología interna de los materiales mediante microfografías de transmisión de los catalizadores 0%, 1%, 2% y 3% en fósforo, respectivamente, en ellas se pueden ver zonas claras que corresponden al soporte (flechas blancas), y algunas zonas oscuras (flechas negras) sin forma geométrica definida que permite identificar la fase del  $WO_3$  dispersa sobre el soporte. Se puede observar que con el incremento del fósforo las fases se ven con mayor heterogeneidad, y se presentan como aglomeraciones irregulares más compactas. Este efecto es originado por los tratamientos térmicos a los cuales son sometidos, lo cual produce una degradación de la estructura.

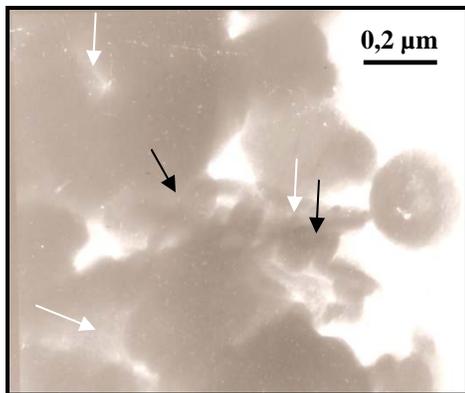


Figura 14. Micrografía de transmisión de catalizador 0%P.

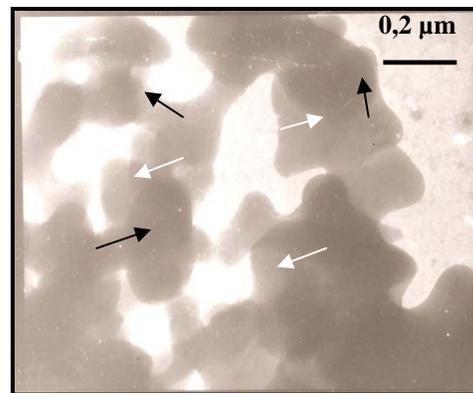


Figura 15. Micrografía de transmisión de catalizador 1%P.

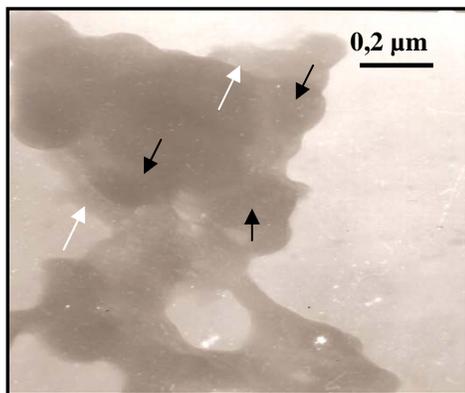


Figura 16. Micrografía de transmisión de catalizador 2%P.

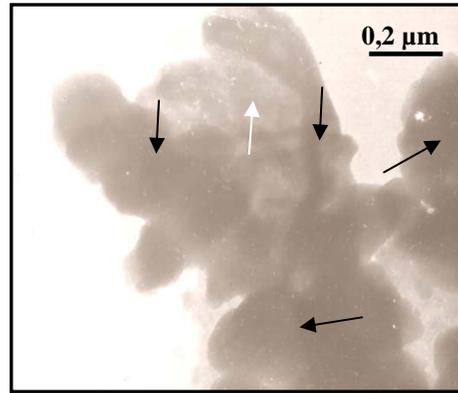


Figura 17. Micrografía de transmisión de catalizador 3%P.

Por otro lado, no se puede observar claramente la fase del óxido de níquel, puesto que estas no son apreciadas debido a la resolución de la imagen. En todas las figuras se observa un comportamiento análogo, y con esta técnica se observa nuevamente la conservación de la porosidad de las muestras en su estructura.

### Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

El espectro IR del material MCM-41 y de los catalizadores preparados se muestra en la Figura 18.

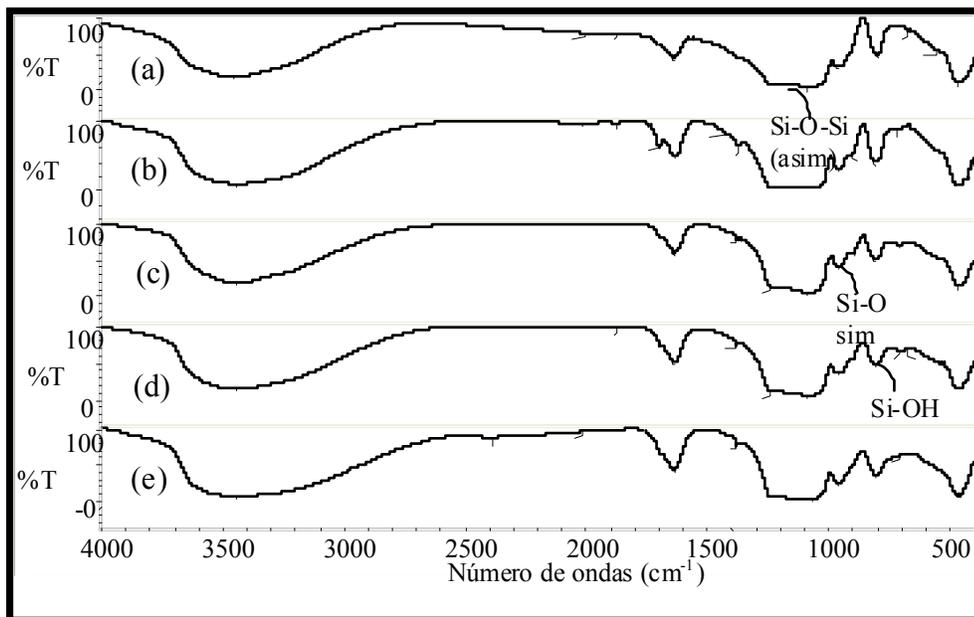


Figura 18. Espectro infrarrojo de: (a) MCM-41, y catalizadores (b) 0%P, (c) 1%P, (d) 2%P, (e) 3%P.

Los materiales sintetizados presentaron tres bandas características en la región comprendida entre  $1700-800\text{ cm}^{-1}$ , que identifican sus estructuras. Se puede apreciar una banda ancha, que se localiza en la frecuencia entre  $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a la deformación Si-O-Si asimétrico, una pequeña banda a  $950\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al *stretching* Si-O simétrico, y otra banda algo más estrecha, la cual se encuentra a  $800\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo silanol (Si-OH). Además, puede

notarse la presencia de una banda ancha a  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos silanol superficiales y a las moléculas de agua fijadas por adsorción. Para cada uno de los catalizadores puede notarse la presencia y conservación de la estructura inicial del soporte, sin embargo, a medida que se incorpora el fósforo en cada uno de los catalizadores, las bandas correspondientes al Si-O simétrico y Si-OH, se van haciendo menos intensas, esto es debido, a la interacción del silicio con el fósforo. Este resultado nos confirma aún más la formación del compuesto de fósforo propuesto en DRX. Es notable que a medida que se aumenta la cantidad de fósforo el carácter silíceo del material va disminuyendo.

### **Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

Este análisis sirvió para especificar el estado de oxidación de las especies superficiales presentes en los catalizadores. Los espectros XPS para la región del tungsteno se muestran en la Figura 19. El espectro muestra señales que corresponden a un doblete, el cual es característico del estado de oxidación más estable para el tungsteno (6+) en su forma de trióxido de tungsteno. Se puede observar en el espectro que para el catalizador con 0% de fósforo la señal es mucho más intensa que para los demás catalizadores, esto debido a que la fase activa de trióxido de tungsteno se encuentra a nivel superficial, y a medida que se incrementa la cantidad de fósforo éstas señales se hacen menos intensas, originando una migración de dicha fase hacia la matriz del poro.

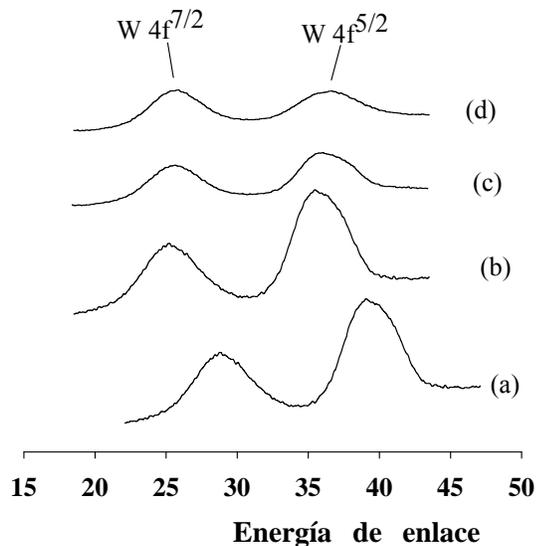


Figura 19. Espectro XPS para la región del W 4f para cada catalizador. (a) 0%P, (b) 1%P, (c) 2%P y (d) 3%P.

Los espectros para la región del níquel se muestran en la Figura 20, en ésta se representa un cuarteto indicativo de que el níquel presenta su estado de oxidación más estable ( $2+$ ), en este caso formando el óxido de níquel. Un comportamiento similar al trióxido de tungsteno se puede observar para este espectro en relación al incremento de fósforo. Cuando hay mayor cantidad de éste se produce una migración de la fase de óxido de níquel hacia la matriz del poro y no está a nivel superficial para este caso (3%).

Estos resultados confirman lo señalado mediante los análisis de DRX donde, mediante reflexiones características se establece la presencia de las estructuras de trióxido de tungsteno y de óxido de níquel. En lo que respecta al fósforo, no se reportan los espectros, debido a que no se observaron señales en el análisis por XPS, lo cual lleva a suponer que éste migró hacia la matriz del poro del catalizador, es decir, no se encontraba a nivel superficial y, por lo tanto, no pudo determinarse

mediante este análisis.

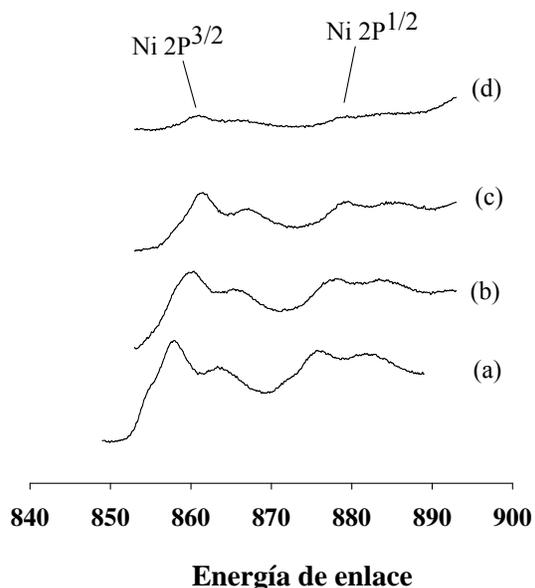


Figura 20. Espectro XPS para la región del Ni 2P para cada catalizador. (a) 0%P, (b) 1%P, (c) 2%P y (d) 3%P.

Con respecto al espectro XPS del fósforo, no se observó ninguna señal, es por ello que este espectro no se muestra, sin embargo, en los espectros correspondientes al tungsteno y al níquel puede verse un efecto de migración de las fases correspondientes debido al efecto que origina el fósforo en cada uno de los catalizadores.

### Actividad catalítica

Posterior a la caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados, éstos se sometieron a un pretratamiento de sulfuración con el fin de eliminar impurezas de la superficie del catalizador y, además, formar la fase responsable de la actividad, en este caso WS<sub>2</sub>, para luego emplearlos en la reacción de HDS de tiofeno y así poder evaluar su actividad catalítica y conversión en función del tiempo. Al

estudiar cada una de las caracterizaciones realizadas se puede decir que los catalizadores presentan características adecuadas para la realización de la reacción.

La conversión de tiofeno se llevó a cabo en dos condiciones de reacción, variando la presión. Para el primer caso a presión atmosférica (1 atm) y para el segundo caso a alta presión (33 atm).

La conversión de tiofeno en función del tiempo presentada por los catalizadores empleados de WNi/MCM-41 con diferentes porcentajes de fósforo a presión atmosférica se muestra en la Figura 21. Puede notarse que el catalizador más adecuado es el que no contiene fósforo, debido, a que posee un 52,3%; para la conversión de tiofeno, para los casos en los que se incrementa el fósforo el porcentaje de conversión va disminuyendo, de esta manera el catalizador resulta menos adecuado para esta reacción aunque bastante estable. Este resultado podría sugerir que el fósforo migra y bloquea los sitios activos mediante el taponamiento de los poros, lo que trae como consecuencia una reducción en el área superficial y de esta manera se generan menos sitios activos en la superficie del catalizador. También, el fósforo se puede difundir a través del material, lo cual origina poco alcance de éste a nivel superficial.

Es notable que el catalizador con 1% de fósforo presenta comportamiento similar al catalizador con 0%, sin embargo, con 2 y 3% de fósforo se observan conversiones menores, de 42,75% y 11,33% respectivamente, y una caída en la conversión inicial, este efecto podría deberse al efecto de bloqueo de los poros y sitios activos, lo que no permite un tratamiento adecuado en la presulfuración.

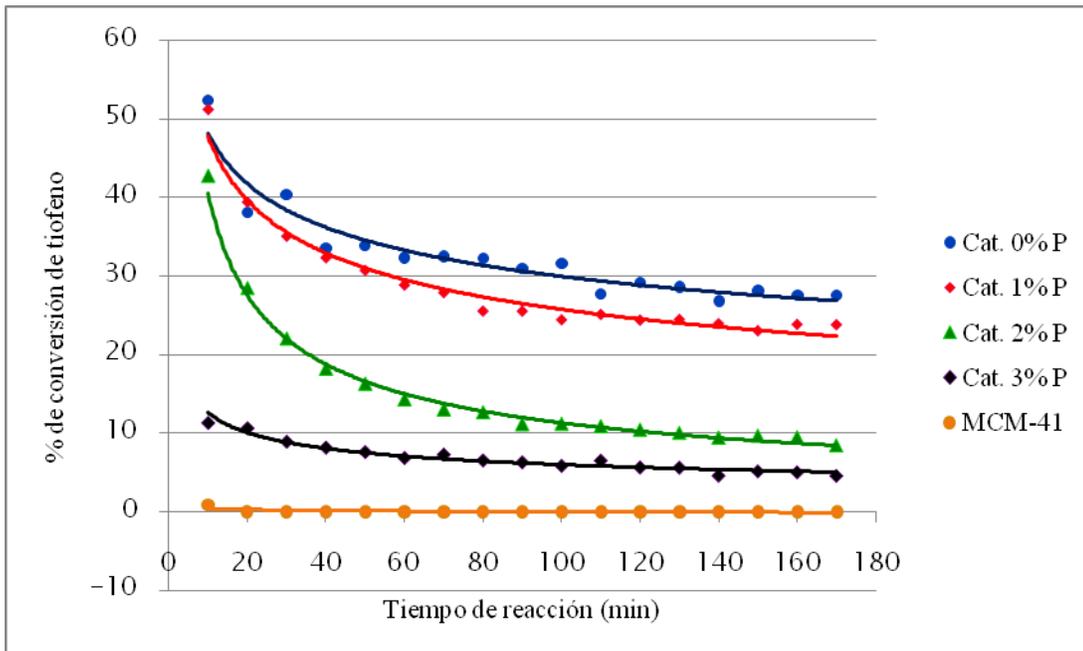


Figura 21. Conversión de tiofeno en función del tiempo a presión de 1 atm.

Se podría explicar que a porcentajes mayores de 1% en fósforo para este tipo de materiales la presencia de  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  puede también afectar la dispersión y estabilidad de la fase activa y el promotor, así como la interacción de estas fases con el soporte, promocionando una posible pérdida de los mismos. Cabe destacar que el  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  promociona acidez a los materiales. En cada uno de los casos mostrados, se puede observar que cerca a los 60 minutos de reacción el catalizador empieza a desactivarse y la conversión es casi constante, este hecho se le atribuye a la formación de coque en la superficie del catalizador y de esta manera se bloquean los sitios activos, y la reacción no transcurre de manera apropiada.

La reacción también se realizó utilizando el material MCM-41 sin impregnación de las fases oxídicas en el lecho catalítico, para ello la conversión de tiofeno es completamente nula, este resultado se esperaba, debido a que el material MCM-41 es inerte químicamente y por lo tanto no debe ser activo en la reacción, sin embargo, esta propiedad se confirmó aunque ha sido probada y estudiada

anteriormente en la literatura.

En la Figura 22, se muestra el comportamiento para la actividad catalítica de los materiales sintetizados, donde, al incrementar la cantidad de fósforo en los catalizadores éstos se hacen menos activos. Se observa que todos fueron activos; sin embargo, el catalizador sin fósforo fue el más activo de todos, notándose que al modificar con fósforo e incrementar la cantidad, éstos se hacen menos activos.

Un caso curioso lo representa el catalizador con 3% de fósforo, el cual, al momento de inyectar la primera muestra de productos no se observó actividad; sin embargo, al seguir evaluando la reacción durante la primera hora, empezó a obtener la conversión de tiofeno en poco porcentaje, este hecho puede deberse al mismo efecto del fósforo de enmascarar al catalizador y, posiblemente, éste no se presulfuró de manera adecuada y surgió el efecto de presulfuración por inducción a través del tiofeno que estaba circulando en la corriente, y por ello hubo un retardo en la activación de las fases, por consiguiente la actividad también disminuye.

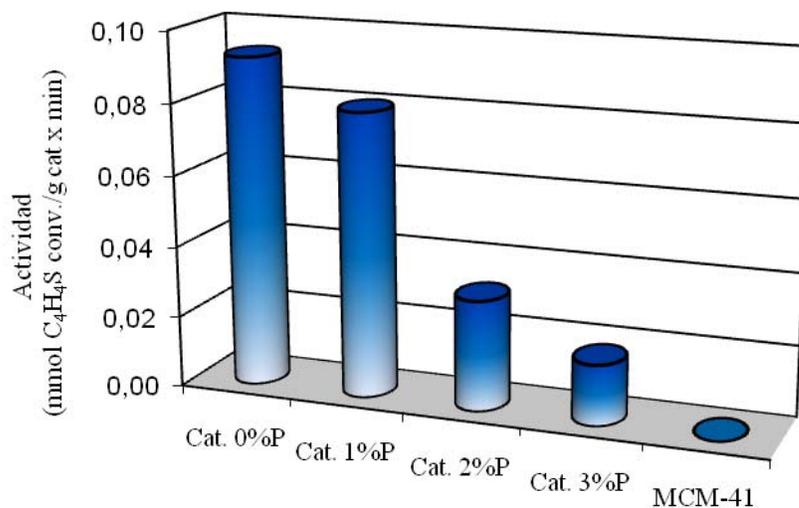


Figura 22. Actividad de los catalizadores para la reacción de HDS.

El material MCM-41 es inactivo para este tipo de reacciones de acuerdo a sus propiedades inertes. La actividad conseguida por los catalizadores sintetizados corresponde a las fases impregnadas en cada uno de ellos y al proceso de activación del mismo, de esta manera se obtienen óptimos resultados, es por ello que la incorporación de la fase activa (tungsteno), y del promotor (níquel) representan las fases importantes del catalizador, las cuales permiten que pueda realizarse la reacción de HDS.

Cabe destacar, que aunque no se realizó un estudio dirigido a la selectividad de la reacción, en todos los catalizadores estudiados se observó mayor selectividad hacia butano como producto principal de la reacción, el cual es el producto deseado. Es notable en todos los casos que la adición de fósforo desfavorece la reacción en varios parámetros como son el área superficial, la conversión y la actividad en la reacción de HDS de tiofeno. Este resultado puede discutirse asumiendo el hecho de que el fósforo podría formar cristales más grandes de  $WO_3$  y  $NiO$ , los cuales como fase activa y promotor, respectivamente, podrían bloquear los poros, y servir de tapón de éstos, inhibiendo de esta manera la reacción. También se sugiere impregnar el fósforo al soporte, y luego las fases oxídicas, porque de esta manera se mejora la dispersión de éste en la superficie del catalizador, así, como de los compuestos presentes en la superficie del mismo.

Los catalizadores resultaron ser activos, selectivos y estables bajo las condiciones de reacción.

Por otro lado, se realizó un ensayo catalítico para los catalizadores de  $WNi/MCM-41$  con 0, 1 y 2% de fósforo a alta presión (33 atm), su comportamiento se muestra en la Figura 23, en la cual se observa que los catalizadores a estas condiciones no presentan efecto marcado por la presencia de fósforo, ya que, en todos los casos la conversión de tiofeno es similar entre 35 y 40%. Este resultado permite

darle a los catalizadores propiedades de resistencia mecánica y térmica, y podría usarse en la industria petrolera sin reserva para ser utilizados en reactores que simulan las condiciones a las cuales se sometieron en dicho ensayo. La conversión obtenida es adecuada al tratarse de condiciones severas, que en muchos casos proporcionan destrucción del material y la conversión en casi nula.

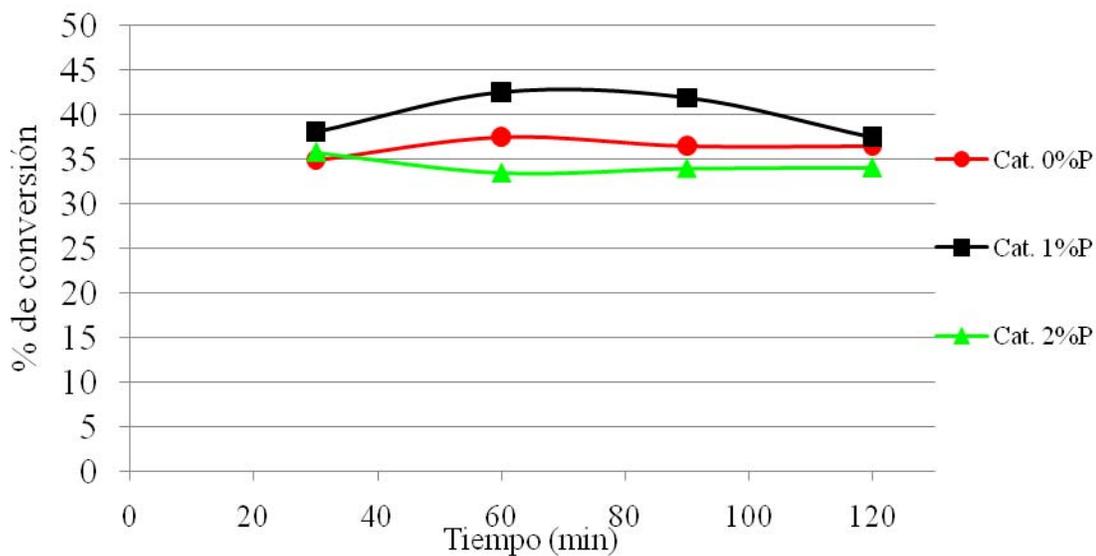


Figura 23. Conversión de tolueno en función del tiempo a presión de 33 atm.

## CONCLUSIONES

El análisis por DRX para el soporte mostró un patrón de cuatro reflexiones características que confirmó la estructura hexagonal del mismo, antes y después de calcinar, mostrándose una estructura más ordenada para el material calcinado.

Los patrones de difracción de los catalizadores muestran que las fases presentes se encuentran como  $\text{WO}_3$  (ortorrómbico) y NiO (hexagonal). Para el fósforo el compuesto asociado a la interacción con el silicio del soporte ( $\text{SiP}_2\text{O}_7$ ).

La isoterma de adsorción del material MCM-41 fue de tipo IV, característica de este material. Para los catalizadores se encontró retención de la estructura mesoporosa.

El valor de área superficial para el soporte fue superior a los  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Este valor disminuyó significativamente en los catalizadores luego de las subsecuentes impregnaciones de las distintas fases y las calcinaciones que se le realizaron a los mismos.

La micrografía del material MCM-41 permitió observar la estructura porosa del soporte, sin embargo no se observó el arreglo hexagonal del mismo.

Los espectros infrarrojo para el MCM-41 y los catalizadores presentan bandas vibracionales características de material. Conservándose en todos los casos estructura del soporte.

Los catalizadores se evaluaron por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, observándose para los metales los siguientes estados de oxidación (2+) y (6+)

provenientes de los óxidos de NiO y WO<sub>3</sub>, respectivamente. El fósforo posiblemente migró a la matriz del catalizador.

Todos los catalizadores fueron activos en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a presión atmosférica, con un porcentaje de conversión de 52,35%, 51,15%, 42,75% y 11,33% para los catalizadores WNi0%P/MCM-41, WNi1%P/MCM-41, WNi2%P/MCM-41, WNi3%P/MCM-41, respectivamente. Además, todos mostraron selectividad hacia butano como producto principal de la reacción.

La actividad de los catalizadores disminuyó con la incorporación de fósforo, lo cual puede deberse al bloqueo de sitios activos, y a la modificación de la interacción del soporte con las fases impregnadas.

Los catalizadores se evaluaron en la hidrodesulfuración de tiofeno a alta presión (33atm), se obtuvo un porcentaje de conversión de 34,9%, 38,1% y 35,8% para los catalizadores WNi0%P/MCM-41, WNi1%P/MCM-41 y WNi2%P/MCM-41, respectivamente. Mostrando de esta manera resistencia mecánica y térmica ante estas condiciones.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Cecilia, J.; Infantes, A.; Rodríguez, E. y Jiménez, A. 2009. A novel method for preparing an active nickel phosphide de catalyst for HDS of dibenzothiophene. *Journal of Catalysis*. 263: 4-15.
2. Martí, A. 2002. *Desarrollo de catalizadores carburados máxicos bimetálicos a diferentes tiempos de carburación utilizados en el proceso de HDS de tiofeno*. Trabajo Grado. Área tecnología. Programa Ingeniería Química, Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda, Punto Fijo.
3. Costa, A. 2001. *Estudio del sulfuro de niobio soportados para la hidrodeshulfuración del tiofeno*. Trabajo de Grado. Coordinación de licenciatura en Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas.
4. Betancourt, P. 1998. *Síntesis y caracterización de sulfuros de metales de transición como catalizadores en reacciones de hidroconversión*. Tesis Doctoral en Química. Departamento de Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
5. Steiner, P. 2002. *Kinetic and deactivation studies of hydrodesulfurization catalysts*. Dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree Doctor Ingenior. Departament of Chemical Engineering. Norwegian University of Science and Technology.
6. Huirache, R. y Albiter M. 2006. Ni(Co)-Mo-W sulphide unsupported HDS catalysts by ex situ decomposition of alkylthiomolybdotungstates. *Elsevier Science B.V.*, 308: 134-142.

7. Yaguaratty, D. 2005. *Estudio de catalizadores con base en tungsteno promovidos con níquel soportados en tamices moleculares mesoporosos del tipo MCM-41 Y MMS y su aplicación en la hidrodeshulfuración de tiofeno*. Tesis de Grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. Cumaná.
8. Silva, R.; Calderón, C.; Melo, J.; Domínguez, J. y Vázquez, A. 2004. Synthesis, characterization and comparison of catalytic properties of NiMo- and NiW/Ti-MCM-41 catalysts for HDS of thiophene and HVGO. *Catalysis Today*. 98: 123-129.
9. Klimova, T.; Ramírez, J.; Calderón, M. y Domínguez, J. 1998. New Catalysts Mo and NiMo supported on MCM-41/alúmina for thiofene hydrodesulfurization. *Elsevier Science B.V.*, 117: 493-500.
10. Díaz, M. 2005. *Síntesis, caracterización y actividad catalítica en la hidrodeshulfuración de materiales con base en Ni y Mo soportados en tamices mesoporosos MCM-41 y MMS puros de óxido de silicio*. Trabajo de Grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
11. Jenkis, R. y Zinder, R. 1996. *Introduction to X-ray powder diffractometry*, John Wiley Eds.
12. Brito, J. 1987. *Caracterización de catalizadores a base de molibdeno mediante el estudio de su reproducibilidad*. Trabajo de Ph. Sc. en Química. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
13. Barbosa, L. 1993. *Caracterización fisicoquímica y ensayos catalíticos de molibdatos de níquel, hierro y cobalto en la hidrodeshulfuración de tiofeno*. Trabajo de Postgrado (M.Sc.) en Química. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.

14. Morón, E. 2005. *Evaluación de catalizadores a base de nitruro de tungsteno, dopado con fósforo, para el proceso de hidrosulfuración*. Trabajo de Grado. Área de tecnología. Programa de Ingeniería Química, Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda, Punto Fijo.
15. Bastardo, O. 2005. *Preparación y caracterización de nuevos catalizadores con base en molibdeno y promovidos con hierro soportados en materiales mesoporosos puros de óxidos de silicio activos en la hidrosulfuración de tiofeno*. Tesis de Grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. Cumaná.
16. Venezia, A.; Murania, R. y Pantaleo, G. 2008. Combined effect of noble metals (Pd, Au) and support properties on HDS activity of Co/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied catalysis A. General.* 353: 296-304.
17. Sayari, A. 1996. *Catalysis by crystalline mesoporous molecular sieves*. Department of Chemical Engineering, Université Laval, Canadá.
18. Álvez, G.; García, R. y Cid, R. 2001. Hidrosulfuración de tiofeno sobre catalizadores Ni-W y Ni-Re: efecto del soporte. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química.* 46, (3), 363-372.
19. Corma, A. 1997. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC. Valencia Spain. *Chemical Review.* 97: 2373-2419.
20. Pinnavaia, T. y Zhang, W. 1998. Catalytic properties of mesoporous molecular sieves prepared by neutral surfactant assembly. *Study of Surface Science and Catalysis.* 117: 23-35.

21. Mokaya, R. 2002. Mesoporous materials, synthesis and properties. *Encyclopedia of physical science and technology*, 9: 371-375.
22. Flores, Z. 2005. *Estudio de catalizadores con base en molibdeno promovidos con cobalto soportados en tamices moleculares mesoporosos y su aplicación en la hidrodesulfuración de tiofeno*. Trabajo de Grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. Cumaná.
23. Fuentes, S. y Díaz G. 1997. *Catalizadores. ¿la piedra filosofal del siglo xx?*. La ciencia para todos. Tercera edición. Fondo de cultura económica, México.
24. Atkins, P. 1991. *Fisicoquímica*. Tercera edición. Addison-Wesley Iberoamericana, Estados Unidos.
25. Gregg, S. y Sing, K. 1982. *Adsorption, surface area and porosity*. Segunda edición. Academic Press, INC. London.
26. Marchán, M. 2007. *Síntesis y caracterización de catalizadores activos en la hidrodesulfuración de tiofeno soportados sobre materiales mesoporosos del tipo MMS*. Trabajo de Grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. Cumaná.
27. Ruiz, X. 2005. *Curso de Catálisis de las Reacciones Químicas y Fenómenos Superficiales*. IVIC, Los Teques.
28. Levine, I. 1996. *Fisicoquímica*. Tomo II. Cuarta edición. McGraw-Hill. Bogotá.
29. Patiño, M. 2007. *Estudio de catalizadores metálicos de Ni, Co, Pt y Pd soportados sobre MCM-41 y su actividad catalítica en reacciones de hidrogenación*.

Trabajo de Grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. Cumaná.

30. Hagstrum, H.; Rover, J. y Tracy, J. 1976. *Electron spectroscopy of solid surface*. Academic Press. New York.

31. Morcillo, J. y López, J. 1980. *La espectroscopia infrarroja: una perspectiva histórica*. S.E.D.O. Madrid-España.

## APÉNDICE

### Apéndice A

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

<b>Materiales</b>	<b>Gases</b>	<b>Reactivos</b>
Pisetas	Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O, 95%, 98%)
Vidrios de reloj	Helio (He)	Bromuro de
Cilindros graduados	Argón (Ar)	hexadeciltrimetilamonio
Beakers	Aire	(C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup> 99%)
Kitasatos	Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	Sílice (99,8%)
Agitadores de vidrio y magnéticos		Hidróxido de tetrametilamonio (C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> NO, 25%)
Espátulas		Metatungstano de amonio (H <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>39</sub> W <sub>12</sub> )
Papel de filtro		Nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O).
Termómetros		Tiofeno (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S, 99,9%)
Cocinillas		Disulfuro de carbono (CS <sub>2</sub> )
Embudos büchner		
Pipetas		
Propipetas		

### Apéndice B

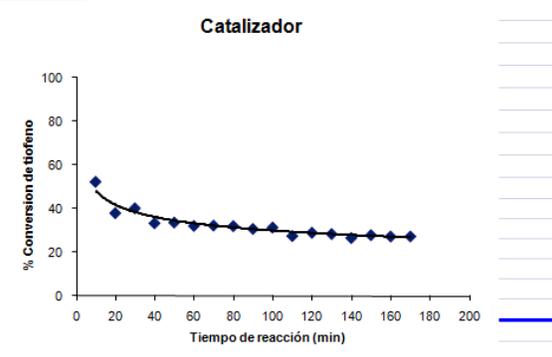
Tabla B. Cantidades de las sales de los metales, ácido fosfórico y del soporte que se utilizó en la síntesis de los catalizadores soportados.

Catalizador	Masa del soporte (g)	Masa de H <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>39</sub> W <sub>12</sub> (g)	Masa de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (g)	Volumen de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (ml)
12-3-0% WNiP/MCM-41	2,5	0,4631	0,4553	0
12-3-1% WNiP/MCM-41	2,5	0,4631	0,4553	0,08
12-3-2% WNiP/MCM-41	2,5	0,4631	0,4553	0,15
12-3-3% WNiP/MCM-41	2,5	0,4631	0,4553	0,22

Apéndice C. Hoja de cálculo para los datos obtenidos en la corrida de la reacción.

HOJA DE CALCULO PARA CATALIZADORES		DATOS DE LA CORRIDA CATALÍTICA				RESULTADOS		
LABORATORIO DE FISCOQUIMICA DE SUPERFICIES LAB 59.		TIEMPO (min)	Fraccion deTiofeno	Area de Tiofeno No C	oles de Tiofeno No ConverT	% Conver	Conversion Mmol Th conv./g ca	Actividad
		10	47,645	23280,7764	3,37E-02	52,3532462	0,52353246	0,17473071
		20	61,868	30230,5608	0,04378832	38,1307226	0,38130723	0,12726256
		30	59,662	29152,6431	0,04222706	40,3366487	0,40336649	0,13462491
		40	66,48	32484,1224	0,04705237	33,5188771	0,33518877	0,11187037
		50	66,121	32308,7042	0,0467983	33,8778651	0,33877865	0,11306851
		60	67,662	33061,6831	0,04788891	32,3369167	0,32336917	0,10792554
		70	67,496	32980,5705	0,04777143	32,5029112	0,32502911	0,10847955
		80	67,755	33107,1257	0,04795473	32,2439198	0,3224392	0,10761516
		90	69,058	33743,8105	0,04887691	30,9409635	0,30940963	0,1032665
		100	68,402	33423,2693	0,04841263	31,5969415	0,31596942	0,10545585
		110	72,287	35321,5968	0,05116217	27,7120716	0,27712072	0,09248996
		120	70,768	34579,3678	0,05008713	29,2310208	0,29231021	0,09755951
		130	71,359	34868,1482	0,0505054	28,6400406	0,28640041	0,09558709
		140	73,176	35755,9889	0,05179135	26,8231014	0,26823101	0,089523
		150	71,882	35123,7017	0,05087554	28,1170581	0,28117058	0,09384162
		160	72,48	35415,9024	0,05129876	27,5190781	0,27519078	0,09184584
170	72,469	35410,5275	0,05129098	27,5300777	0,27530078	0,09188255		
CONDICIONES DEL PROCESO								
NOMBRE DEL CATALIZADOR								
MCM-41 (Ni-W-0%P)								
NOMENCLATURA DEL CATALIZADOR (SERIE)	ROSSIS0P/2							
NOMBRE DEL MÉTODO UTILIZADO	default							
TEMPERATURA DEL PRETRATAMIENTO (°C)	300							
GAS DE PRETRATAMIENTO	CS2							
FLUJO DEL GAS PRETRATAMIENTO (ml/min)	100							
TEMPERATURA DE RX (°C)	400							
FLUJO Tiofeno/Hidrogeno (ml/min)	100							
PESO DEL CATALIZADOR (g)	0,25							
PESO MOLECULAR DEL CATALIZADOR (g/mol)								
SÍMBOLO QUÍMICO DEL PRECURSOR								
PESO MOLECULAR DEL PRECURSOR (g/mol)								
RELACION ATÓMICA PRECURSOR/CATALIZADOR								
PROCESAMIENTO DE DATOS								
CURVA DE CALIBRACIÓN	m= 1,45E-06							
oles de Tiofeno=m(area reportada) +	b= 2,37E-06							
AREA TIOFENO INIC 1	48863							
MOLES INICIALES DE TIOFENO	7,08E-02							
ATOMOS DE PRECURSOR	1,4697E+21							
COMENTARIOS								



## HOJAS DE METADATOS

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

<b>Título</b>	ESTUDIO DE CATALIZADORES CON BASE EN TUNGSTENO PROMOVIDOS CON NÍQUEL MODIFICADOS CON FÓSFORO Y SOPORTADOS EN TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS DEL TIPO MCM-41 Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO
<b>Subtítulo</b>	

#### Autor(es)

<b>Apellidos y Nombres</b>	<b>Código CVLAC / e-mail</b>	
Morey Cova, Rossismar José.	<b>CVLA</b>	18 212 756
	<b>C</b>	
	<b>e-mail</b>	mrossismar@hotmail.com
	<b>e-mail</b>	

#### Palabras o frases claves:

Hidrodesulfuración
Catalizadores
Tiofeno
MCM-41
Tungsteno

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

### Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

### Resumen (abstract):

La remoción de azufre de los hidrocarburos es actualmente el principal problema de la industria de la refinación, debido a la utilización de fracciones pesadas de crudo que contienen una gran cantidad de sustancias que envenenan los catalizadores metálicos, corroen los equipos y causan gran cantidad de problemas ambientales. Como alternativa de solución, en este trabajo se sintetizaron catalizadores con base en tungsteno promovidos con níquel, y modificados con fósforo, soportados en tamices moleculares mesoporosos del tipo MCM-41 puro de óxido de silicio. La síntesis de estos materiales estuvo dividida en dos partes; la primera involucró la preparación del soporte MCM-41 puro de óxido de silicio, la segunda parte correspondió a la impregnación de las sales de tungsteno (12% m/m) y níquel (3% m/m), con 0, 1, 2 y 3 % m/m de fósforo, siguiendo el método de impregnación incipiente sucesiva. Por difracción de rayos X se observó la estructura típica del soporte y las fases metálicas de los catalizadores preparados, trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ) para la fase activa y óxido de níquel (NiO) para el promotor, para el fósforo un compuesto con interacción del soporte ( $SiP_2O_7$ ); mientras que por MET se confirmó la estructura porosa de los materiales. Por porosimetría se obtuvo una alta área superficial para el soporte, la cual se redujo marcadamente con la impregnación de los diferentes componentes del catalizador, aunque todos los materiales mostraron isothermas bimodales, con carácter microporoso, mesoporoso y del tipo IV. Por XPS se observaron que el tungsteno y el níquel presentaron sus estados de oxidación más estables ( $WO_3$  y NiO, respectivamente), sin embargo no se detectó el fósforo, y se sugirió que éste migró hacia la matriz del poro. En la actividad catalítica de la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a presión atmosférica se encontró que el catalizador sin fósforo posee mayor actividad que los demás, notándose que a medida que se incrementa el fósforo los catalizadores se hicieron menos activos, posiblemente por la formación de cristales más grandes, los cuales estarían bloqueando los poros y sitios activos del catalizador. También se sugiere que la forma de incorporación del fósforo en los catalizadores debilita la estructura de éstos. Para la conversión de tiofeno a

33atm de presión se encontró un alto porcentaje de conversión para todos los catalizadores, ya que éstos presentan alta estabilidad térmica y mecánica.

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

### Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail				
Bastardo González, Ernesto	ROL	CA <input type="checkbox"/>	AS <input checked="" type="checkbox"/>	TU <input type="checkbox"/>	JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC				
	e-mail	ernieluis@hotmail.com			
	e-mail				
González, Óscar	ROL	CA <input type="checkbox"/>	AS <input type="checkbox"/>	TU <input type="checkbox"/>	JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC				
	e-mail				
	e-mail				
Velazco, Euclides	ROL	CA <input type="checkbox"/>	AS <input type="checkbox"/>	TU <input type="checkbox"/>	JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC				
	e-mail				
	e-mail				
	ROL	CA <input type="checkbox"/>	AS <input type="checkbox"/>	TU <input type="checkbox"/>	JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC				
	e-mail				
	e-mail				

### Fecha de discusión y aprobación:

<b>Año</b>	<b>Mes</b>	<b>Día</b>
2009	1 2	1 4

Lenguaje: Spa

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

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis_RM.doc	Aplication/ Word

Alcance:

Espacial: Universal (Opcional)

\_\_\_\_\_

Temporal: (Opcional)

\_\_\_\_\_

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura

Área de Estudio: Química

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

Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre

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

### **Derechos:**

El autor garantiza en forma permanente a la Universidad de Oriente el derecho de archivar y difundir, por cualquier medio, el contenido de esta tesis. Esta difusión será con fines estrictamente científicos y educativos, pudiendo cobrar a la Universidad de Oriente una suma destinada a recuperar parcialmente los costos involucrados. El autor se reserva los derechos de propiedad intelectual así como todos los derechos que pudieran derivarse de patentes industriales o comerciales.

---

---

---

---

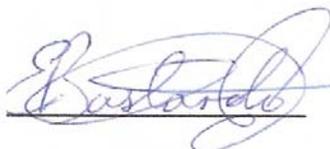
---

---

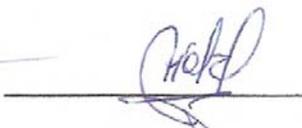
---



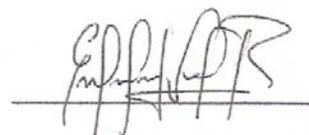
**Autor**  
**Morey C. Rossismar J.**



**Asesor**  
**Bastardo, G. Ernesto**



**Jurado**  
**González, Oscar**



**Jurado**  
**Velazco, Euclides**

