



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

ESTUDIO DE CATALIZADORES NiMo CARBURADOS, SOPORTADOS SOBRE  
TiO<sub>2</sub>-MCM-41 Y SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN REACCIONES DE  
HIDRODESULFURACIÓN  
(Modalidad: Investigación)

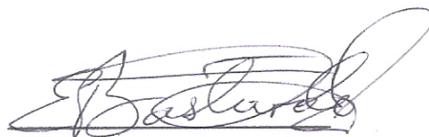
JOSÉ GREGORIO BRITO MAESTRE

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

CUMANÁ, 2011

ESTUDIO DE CATALIZADORES NiMo CARBURADOS, SOPORTADOS SOBRE  
TiO<sub>2</sub>-MCM-41 Y SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN REACCIONES DE  
HIDRODESULFURACIÓN

APROBADO POR:

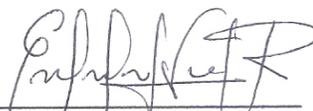


Dr. Ernesto Bastardo  
Asesor



---

Dr. Oscar González  
Jurado Principal



---

Dr. Euclides Velazco  
Jurado Principal

## DEDICATORIA

Ante todo quiero dedicarle este trabajo a mi Dios, por darme la vida y llenarme cada día de mucha fortaleza y de bendiciones.

A mi madre Marisol Maestre, pilar fundamental en mi vida y a quien adoro con todas mis fuerzas. Por todo el amor y la dedicación de madre que has sabido darnos a mí y a mis hermanos. Eres y seguirás siendo la persona más importante en mi vida.

A mi padre Arturo Brito por todo el apoyo que me ha brindado durante toda mi vida, por todos sus consejos y por estar siempre a la disposición.

No podría dejar de lado a mi hermana Adriana y mis hermanos Arturo y Adrian, a quienes quiero con todo mi corazón y con los que he contado siempre. Gracias por compartir conmigo tantos momentos especiales. Deseo que Dios siempre nos mantenga unidos.

Muy en especial a mi tía Luisa Elena, quien me cuidó durante muchos años y a quien le hubiese gustado estar presente en este gran momento de mi vida.

Gracias a todos por existir. Jamás los cambiaría por nada ni por nadie, porque gracias a cada uno de ustedes es que soy quien soy y es que estoy donde estoy. Les dedico este trabajo. Los amo a todos!

## AGRADECIMIENTO

A la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre (UDO) por abrirme sus puertas para alcanzar este título profesional. Gracias a todos los profesores que me impartieron clases durante toda la carrera, fortaleciendo mis conocimientos y mí persona.

Muy agradecido con el Dr. Ernesto Bastardo por permitirme ser su tesista y llevar a cabo este trabajo de investigación. Gracias por sus acertados consejos, por toda su ayuda y sobretodo por esa amistad y confianza que me demostró durante todo este tiempo.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) y muy en especial al Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, donde pude realizar todas las síntesis y parte de las caracterizaciones de este trabajo.

Muchísimas gracias al Dr. Joaquín Brito por ser mi tutor en el IVIC y prestarme su apoyo durante todo el tiempo que estuve trabajando en su laboratorio.

A mi tía Yadira y mis primos Yadilu y Juan, con quienes me he me criado y he compartido todo mi vida.

Agradecido con mi tía Morelba y mis primos por recibirme en su casa algunos fines de semana después de cada semana que pasaba en el IVIC.

Especialmente a Melitza Bejarano por haber sido tan paciente y tolerante en esta etapa de mi carrera, por apoyarme y llenarme de confianza, amor y felicidad. Gracias cielo! Te amo.

A mis amigas Jesli Tusa y Yetsi Tineo, con quienes he compartido momentos muy especiales y quienes me han demostrado una verdadera amistad y una gran confianza. Las quiero mucho! A Rafael Salazar y Jesusmarit Indriago, amigos con los que he compartido gran parte de mi carrera y muy buenos momentos.

Agradecido con mis compañeros Pablo y Celiana, quienes me entusiasmaron para formar parte del Laboratorio de Química de Superficies de la UDO. Igualmente con Rossismar y Mary Carmen por recibirme en él.

También quiero darle las gracias a todos los chicos del Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies del IVIC: Adriana, Andrea, Douglas, Janet, Snaider y L. Alberto. Muy agradecido con Franklin por toda la ayuda que me brindo para la elaboración de este trabajo. Especialmente también quiero agradecer a Raquel, Carmen y María Isabel por ser mis cómplices en el laboratorio y formar parte de las risas de todos los días, por hacer más agradable mis días en el IVIC. Sobretodo agradecido con Raquel por convertirse en la amiga que tanto necesitaba durante esta travesía en el IVIC, por sus consejos, apoyo y por ser una gran persona.

A todos aquellos profesionales que me ayudaron en la caracterización de mis materiales, la Ing. Yraida Díaz (Análisis textural; IVIC), al TSU. José Luis Prin (MET y MEB; IIBCA-UDO “Dra. Susan Tai”), al Ing. Pablo Quiroz (DRX; Laboratorio de Mineralogía-PDVSA Puerto La Cruz) y al señor Carlos Bastidas (DRX; IVIC).

También quiero agradecer a los compañeros con los cuales compartí en algún momento de mis estudios, Marylín, Alexis, Marinés, Enrique, Andryleidis, y a todos aquellos que de alguna u otra forma estuvieron presentes en alguna etapa de mi carrera. Se les aprecia a todos!

A todos mil gracias.

## ÍNDICE

	Pág.
LISTA DE TABLAS .....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XI
RESUMEN .....	XII
INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Fundamentos sobre catálisis y catalizadores.....	2
1.2 Generalidades del petróleo y su refinación .....	4
1.3 El proceso de hidrotratamiento (HDT) .....	7
1.4 El proceso de hidrodesulfuración (HDS).....	10
1.5 Generalidades sobre tamiz molecular, familia M41-S e incorporación de Ti al MCM-41 .....	13
1.6 Preparación de los catalizadores para HDS .....	18
1.7 Carburos de metales de transición como catalizadores.....	21
METODOLOGÍA.....	27
2.1 Síntesis de los catalizadores soportados.....	27
2.1.1 Síntesis del soporte MCM-41 puro de óxido de silicio .....	27
2.1.2 Síntesis de los soportes TiO <sub>2</sub> -MCM-41 a diferentes proporciones.....	27
2.1.3 Síntesis de los catalizadores 3-12% NiMo soportados sobre los materiales de TiO <sub>2</sub> -MCM-41 .....	28
2.1.4 Síntesis de los catalizadores carburados 3-12% NiMoC soportados sobre los materiales de TiO <sub>2</sub> -MCM-41 .....	28
2.2 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores preparados .....	29
2.2.1 Difracción de rayos X (DRX).....	30
2.2.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	30
2.2.3 Análisis textural por los métodos de BET y BJH .....	30
2.2.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET) .....	30
2.2.5 Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	30
2.3 Medidas de actividad catalítica .....	31
2.3.1 Pretratamiento .....	31
2.3.2 Reacción de hidrodesulfuración de tiofeno .....	32
2.3.3 Tratamiento de datos.....	32
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	33
3.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	33
Patrones de DRX de los soportes sintetizados.....	33

3.1.2	Patrones de DRX de los catalizadores sin carburar .....	35
3.1.3	Patrones de DRX de los catalizadores carburados.....	36
3.2	Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) .....	37
3.2.1	Espectros FT-IR de los soportes sintetizados .....	38
3.2.2	Espectros FT-IR de los catalizadores sin carburar.....	39
3.2.3	Espectros FT-IR de los catalizadores carburados .....	40
3.3	Análisis textural por los métodos de BET y BJH .....	41
3.4	Microscopia electrónica de transmisión (MET).....	45
3.4.1	Imágenes por MET de los soportes sintetizados.....	45
	Imágenes por MET de los catalizadores sin carburar .....	46
	Imágenes por MET de los catalizadores carburados .....	47
	Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	48
3.5.1	Imágenes por MEB de los soportes sintetizados .....	48
	Imágenes por MEB de los catalizadores sin carburar.....	49
	Imágenes por MEB de los catalizadores carburados .....	50
3.6	Evaluación en hidrodesulfuración (porcentaje de conversión de tiofeno) .....	51
3.6.1	Porcentaje de conversión de tiofeno de los catalizadores sin carburar.....	51
3.6.2	Porcentaje de conversión de tiofeno de los catalizadores carburados .....	52
3.6.3	Porcentaje de conversión de tiofeno del catalizador comercial AERO-3A	
	54	
	CONCLUSIONES .....	56
	BIBLIOGRAFÍA .....	58
	APÉNDICES .....	65

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Cuadro 1. Niveles máximos de los principales agentes tóxicos en combustibles de acuerdo al CAA. ....	8
Cuadro 2. Límites máximos de azufre (%m) permitido en los combustibles de la Comunidad Europea de acuerdo al EC-CEM (21). ....	9
Cuadro 3. Contenido de azufre en los combustibles venezolanos, según el Plan Siembra Petrolera 2006 – 2012 (22). ....	9
Cuadro 4. Compuestos organosulfurados típicos presentes en el petróleo.....	11
Cuadro 5. Medidas texturales de los materiales preparados.....	41

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Torre de destilación (12). .....	6
Figura 2. Mecanismos de reacción para la HDS de tiofeno.....	12
Figura 3. Estructuras de los miembros de la familia M41S.....	14
Figura 4. Estructura tetraédrica del SiO <sub>2</sub> (37) y poro hexagonal del MCM-41 (38). .....	15
Figura 5. Estructuras cristalinas de la fase anatasa y rutilo del TiO <sub>2</sub> (41). .....	16
Figura 6. Clasificación de carburos según el tipo de elemento de la tabla periódica unido al átomo de carbono. ....	22
Figura 7. Estructuras típicas de los carburos intersticiales de metales de transición.....	23
Figura 8. Huecos octaédricos y tetraédricos (69). .....	24
Figura 9. Esquema de un sistema de reacción para la carburación y nitración de catalizadores.....	29
Figura 10. Esquema del sistema empleado para las reacciones catalíticas.....	31
Figura 11. Patrones de DRX del material MCM-41 puro de óxido de silicio. ....	34
Figura 12. Patrones de DRX de los soportes mixtos (a) TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%), (b) TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (30%/70%) y (c) TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%). .....	34
Figura 13. Patrones de DRX de los catalizadores sin carburar (a) 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%), (b) 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (30%/70%) y (c) 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%). .....	36
Figura 14. Patrones de DRX de los catalizadores carburados (a) 3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%), (b) 3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (30%/70%) y (c) 3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%). .....	37
Figura 15. Espectros FT-IR de los soportes, (a) MCM-41, (b) TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%), (c) TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (30%/70%) y (d) TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%).....	38
Figura 16. Espectros FT-IR de los catalizadores sin carburar, (a) 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%), (b) 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (30%/70%) y (c) 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%). .....	39
Figura 17. Espectros FT-IR de los catalizadores carburados, (a) 3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%), (b) 3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (30%/70%) y (c) 3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%). .....	40
Figura 18. Isotermas de adsorción de los soportes sintetizados, (a) MCM-41, (b) TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%), (c) TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (30%/70%) y (d) TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%). .....	43
Figura 19. Isotermas de adsorción de los catalizadores sin carburar, (a) 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%), (b) 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (30%/70%) y (c) 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%). .....	44
Figura 20. Isotermas de adsorción de los catalizadores carburados, (a) 3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%), (b) 3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (30%/70%) y (c) 3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%). .....	44
Figura 21. Micrografía del material MCM-41 puro de óxido de silicio. ....	45
Figura 22. Micrografías de los soportes sintetizados (a) TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%) y (b) TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%). .....	46

Figura 23. Micrografías de los catalizadores sin carburar, (a) 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%) y (b) 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%).	47
Figura 24. Micrografías de los catalizadores carburados, (a) 3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%) y (b) 3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%).	48
Figura 25. Micrografía por MEB del material MCM-41.	49
Figura 26. Micrografías por MEB de los soportes (a) TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%) y (b) TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%).	49
Figura 27. Micrografías por MEB de los catalizadores sin carburar (a) 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%) y (b) 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%).	50
Figura 28. Micrografías por MEB de los catalizadores carburados (a) 3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%) y (b) 3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%).	50
Figura 29. Conversiones de tiofeno de los catalizadores sin carburar, ♦ 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%), ◆ 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (30%/70%) y ◆ 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%).	51
Figura 30. Conversiones de tiofeno de los catalizadores carburados, ♦ 3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%), ◆ 3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (30%/70%) y ◆ 3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%).	53
Figura 31. Conversiones de tiofeno de los catalizadores sin carburar, ♦ 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%), ◆ 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (30%/70%), ◆ 3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%) y catalizador comercial ◆ AERO-3A.	55

## LISTA DE ABREVIATURAS

HDT	Hidrotratamiento
HDS	Hidrodesulfuración
CAA	Acta del Aire Limpio
EC-CEM	Consejo de Ministros del Ambiente de la Comunidad Europea
EPA	Agencia de Protección Ambiental
T	Tiofeno
BT	Benzotiofeno
DBT	Dibenzotiofeno
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MCM	Mobil Crystalline Material
UV-Vis	Ultravioleta en el espectro visible
TPR	Reducción a temperatura programada
TPD-NH <sub>3</sub>	Desorción a temperatura programada de NH <sub>3</sub>
DRX	Difracción de rayos X
FT-IR	Infrarrojo con transformada de Fourier
BET	Brunaüer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
MET	Microscopia electrónica de transmisión
MEB	Microscopia electrónica de barrido
EDX	Energía dispersiva de rayos X
AERO-3A	Catalizador comercial 5-15% NiMo

## RESUMEN

Se sintetizaron catalizadores NiMo carburados, soportados sobre mezclas de TiO<sub>2</sub>-MCM-41, a diferentes cantidades de TiO<sub>2</sub>, los cuales fueron probados en la reacción de hidrodeshulfuración de tiofeno. Ni y Mo fueron impregnados en los soportes utilizando el método de impregnación incipiente sucesiva. Los catalizadores se sometieron a tratamiento de carburación aplicando un flujo de 100 ml/min de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> a una temperatura de 700°C durante 4 horas. El pretratamiento de la reacción de HDS consistió en hidrogenar y sulfurar los catalizadores por 2 horas a 300°C, mientras que la reacción se realizó a 400°C durante 3 horas. A través de DRX se identificaron las reflexiones características del MCM-41 y las reflexiones de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> en los soportes mixtos, además de las fases cristalinas MoO<sub>3</sub>, NiMoO<sub>4</sub> y NiO en los catalizadores sin carburar y las fases Mo<sub>2</sub>C y Ni<sub>3</sub>C en los catalizadores carburados, lográndose comprobar por FT-IR las diferentes vibraciones y estiramientos de todas las fases cristalinas detectadas. El análisis de textura mostró una isoterma tipo IV para el material de partida MCM-41, con una alta área superficial, y con retención de la estructura mesoporosa y disminución gradual del área al combinarlo con el TiO<sub>2</sub>, al impregnar las sales y al carburar los materiales. Por MET se visualizaron los poros del material de partida, mientras que por MEB se comprobó la disminución del área superficial por el crecimiento de partículas. Todos los catalizadores fueron activos para la reacción de HDS, siendo los catalizadores sin carburar los que presentaron mayores porcentajes de conversión de tiofeno, y de ellos, el que contenía mayor cantidad de TiO<sub>2</sub> fue el más activo, actuando el Ti como promotor en la reacción. El catalizador comercial AERO-3A, inicialmente, mostró un mayor porcentaje de conversión de tiofeno, pero a medida que transcurrió el tiempo de reacción, el catalizador sin carburar más activo presentó porcentajes de conversión mayores.

## INTRODUCCIÓN

Durante muchos años, Venezuela ha dependido de las reservas de petróleo que posee a lo largo y ancho de su territorio, haciendo uso de sus crudos livianos y medianos, que progresivamente han venido disminuyendo por su excesiva extracción para la obtención de productos de materia prima y combustibles. Los residuos y crudos pesados pueden ser una opción para la sustitución de los crudos livianos y medianos, pero éstos poseen un alto contenido de asfaltenos, nitrógeno, oxígeno, carbono, azufre y de metales pesados en forma de compuestos orgánicos, por lo que se requiere de métodos y tratamientos para el mejoramiento de estos crudos (1).

Debido a que estos compuestos orgánicos poseen diferentes puntos de ebullición, la industria de la refinación del petróleo aprovecha separarlos en fracciones y de esta manera se obtienen los principales productos que se venden en el mercado, como lo son: gasolina, querosén, diesel, turbosina, ceras, lubricantes y productos petroquímicos, pero estos deben cumplir con una serie de leyes o reglamentos técnicos y ambientales (2).

La presencia de contaminantes en los combustibles, ha ocasionado un aumento en la contaminación del aire por la formación de gases tóxicos, tales como óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de azufre, entre otros, creándose leyes que limitan las concentraciones máximas permisibles de tóxicos en los combustibles (3).

Actualmente, los problemas más importantes y a la vez los más costosos que presenta una refinería, son las restricciones ambientales sobre la calidad de los combustibles para el transporte y las emisiones de gases. El principal objetivo de las regulaciones recientemente propuestas por la directiva del Parlamento Europeo y la Agencia de Protección Ambiental sobre la Ley del Aire Limpio, es reducir el contenido de azufre en los combustibles para el transporte, y se espera que los nuevos límites de azufre para gasolina y diesel comercializados en la Comunidad Europea y los EE.UU, después del 2010 sea de 10 ppm, y se prevé que en los próximos 10 años las emisiones de azufre

sean cercanas a cero. Esto indica que la industria de la refinación del petróleo se enfrenta a verdaderos desafíos, por lo que su eficiencia se convierte en punto clave de las tecnologías de desulfuración (4).

### **1.1 Fundamentos sobre catálisis y catalizadores**

Una de las áreas que ha logrado un gran avance tecnológico y que ha proporcionado en los últimos años a la industria petrolera una alternativa nueva para la mejora de los crudos, es la catálisis. La *catálisis* puede definirse, generalmente, como el fenómeno químico que trata de la rapidez de una reacción a través de una sustancia llamada catalizador. El *catalizador* es aquella entidad que aumenta (o retarda) la rapidez de una reacción química hasta alcanzarse el equilibrio, sin ser consumido en la reacción misma (5). En la actualidad, se sabe que la rapidez de muchas reacciones cambia al introducir ciertas sustancias, diferentes de los reactivos necesarios para la formación de un producto en determinado proceso (6).

A menudo sólo una pequeña cantidad de catalizador genera un cambio considerable en la rapidez de reacción. Es importante resaltar que sin catalizador, algunas reacciones son infinitamente lentas. Los catalizadores tienen la capacidad de generar rutas nuevas de reacciones, que en su ausencia serían hasta prácticamente imposible. A pesar de que el comportamiento de los catalizadores es complejo y variado, todos tienen la función de proporcionar un camino alternativo para la reacción que requiere un nivel de activación menor, es decir, éstos disminuyen la barrera de energía potencial que los reactantes tienen que superar para formar los productos (7). Es evidente que la energía de activación para una reacción catalizada debe ser menor que para una en ausencia de catalizador.

La catálisis se puede clasificar de acuerdo con la naturaleza física y química de la sustancia catalítica. En la *catálisis homogénea*, el catalizador y el sustrato se encuentran en la misma fase. A este tipo pertenecen las reacciones gaseosas con catalizador gaseoso y las reacciones en disolución, cuando el catalizador y el sustrato están disueltos en el

mismo disolvente (8). En este tipo de catálisis la rapidez de las reacciones son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil, por la posibilidad de aislar especies intermediarias (9). Se dice que los catalizadores homogéneos intervienen en el 20% de las reacciones catalíticas comerciales a nivel mundial.

En la *catálisis heterogénea*, el catalizador y el sustrato se encuentran en fases distintas y la reacción se produce en una fase lúdante, es decir, en la superficie de separación de las dos fases. Los procesos heterogéneos más comúnmente estudiados son aquellos que implican sustratos gaseosos o líquidos que reaccionan mediante adsorción sobre la superficie de un catalizador sólido (8). Tiene la ventaja que es muy fácil separar el catalizador de los productos, además, de ser un proceso económico en cuanto a fabricación del catalizador, sin embargo, se necesitan mayores temperaturas y presiones de reacción, y no siempre es tan selectiva, ya que también se forman productos secundarios no deseables (9). Este tipo de catálisis es la de mayor interés y aplicación, ya que abarca el restante 80% de las reacciones catalíticas comerciales a nivel mundial.

Los catalizadores heterogéneos del tipo metal/soporte, generalmente están formados por tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor. La *fase activa* o *precursor*, es el componente directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase puede ser una sola especie química o un conjunto de ellas. Sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas (entre los más utilizados, se encuentran el vanadio, el molibdeno y el tungsteno). El *soporte* es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa, y que permite optimizar sus propiedades catalíticas. El soporte puede ser poroso y, por lo tanto, presentar un área superficial (por gramo) elevada. Entre los soportes más utilizados se encuentran sílice, alúmina, carbón activado y zeolitas. El soporte tiene como fin dispersar mejor los metales activos y por ende aumentar la actividad, así como aumentar la resistencia mecánica y térmica de los catalizadores. El *promotor* es aquella sustancia que, incorporada a la fase activa, en pequeñas proporciones, permite mejorar las

características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Algunos de los metales que actúan como promotores son los metales nobles (por ejemplo platino, paladio, rodio, entre otros), pero debido a que tienen un costo muy elevado, han sido reemplazados por metales como níquel, hierro y cobalto (10).

De acuerdo con el número de partículas metálicas diferentes que se encuentran sobre el soporte, los catalizadores se clasifican en: monometálicos, bimetálicos y multimetálicos. Se ha comprobado que, generalmente, a medida que aumenta el número de metales diferentes sobre el soporte, como centros activos, el catalizador se hace superior en estabilidad, selectividad y actividad. Estos catalizadores se utilizan básicamente para reacciones de oxidación, reducciones e hidrotratamiento, los cuales se han clasificados en forma general como óxidos y sulfuros (11).

## **1.2 Generalidades del petróleo y su refinación**

La etimología de la palabra petróleo, *petro*=roca y *oleum*=aceite, gramaticalmente significa *aceite de roca*. Genéricamente hablando, la palabra *petróleo* se emplea para designar cada uno de los compuestos químicos líquidos resultantes de la combinación del carbono con el hidrógeno. En la industria petrolera, la palabra *hidrocarburos* abarca estos compuestos en sus cuatro estados: gaseoso, líquido, semisólido y sólido.

En la naturaleza hay acumulaciones que son puro gas. El gas puede ser seco o húmedo, según la impregnación de hidrocarburos líquidos que contenga. En estado líquido se presentan los petróleos livianos, medianos y pesados. Sin embargo, algunos petróleos pesados y extrapesados son líquidos o semilíquidos en el yacimiento, debido a la temperatura. Estos petróleos tienden a ser semisólidos, o sea de muy poca fluidez o alta viscosidad en la superficie (12).

En el petróleo se encuentran innumerables compuestos, de los cuales son frecuentes algunos constituyentes inorgánicos y han sido identificados los siguientes elementos: C,

H, N, S, U, Zn, Zr, V, Sr, Pb, Ni, Nd, Mo, La, Ga, Cu, Ca, Cr, Co, Sn, Cs, Ba, B, As, Ag, K, Na, Mg, Tl, Fe y Al. El vanadio y el níquel son los metales más abundantes y su concentración aumenta con el contenido asfáltico del crudo. En los crudos livianos, el contenido de estos elementos es menor que en los crudos pesados (13).

Los crudos pesados contienen considerables cantidades de azufre y compuestos organometálicos. Entre los compuestos sulfurados contenidos en el petróleo se tienen: tioles, disulfuros, sulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, benzonaftatiofenos, entre otros. Aproximadamente el 50% del azufre contenido en los residuos está en forma de compuestos tiofénicos y 50% como azufre no tiofénico (14).

El valor definitivo de los crudos está representado por el rendimiento y clase de productos que se obtengan a través de los procesos de refinación y/o petroquímica. Todo crudo es útil. Todo crudo puede ser procesado, para obtener determinados derivados, pero habrá un derivado preponderante que constituirá la esencia de su calidad como materia prima y su precio, según el mercado.

Los crudos venezolanos dan una extensa serie de derivados: gasolinas, naftas, querosén, combustibles pesados, combustibles diesel y gasóleo, lubricantes, asfaltos, turbo fuel, parafinas, gas de refinería, coque, azufre y ciertos metales, como níquel y vanadio que se encuentran en los crudos pesados y extrapesados (Figura 1) (12).

Sin embargo, y a pesar de todos los productos obtenidos a través de la refinación, muchos de los elementos y/o compuestos presentes en las diversas fracciones del crudo representan un serio problema para nuestro planeta y el ser humano, puestos que estos son una fuente de contaminación.

En los últimos años, la industria de refinación del petróleo se ha venido enfrentando a retos importantes, debido a la continua disminución de la cantidad permitida de emisiones procedentes de la combustión de los combustibles. Con la tecnología

actualmente en uso, la calidad de los combustibles, establecidos en los nuevos reglamentos ambientales, pueden ser alcanzados por las modificaciones significativas de las operaciones de refinación. Esto puede incluir un importante aumento en la cantidad de catalizador convencional, disminuyendo rendimientos diarios, aumentar el consumo de  $H_2$ , etc. En cierto punto, el costo adicional de estas modificaciones se puede compensar con nuevos catalizadores. Lo que requeriría modificaciones para crear catalizadores con múltiples funciones y que podrían sustituir a los catalizadores convencionales en los reactores actualmente en uso (15).

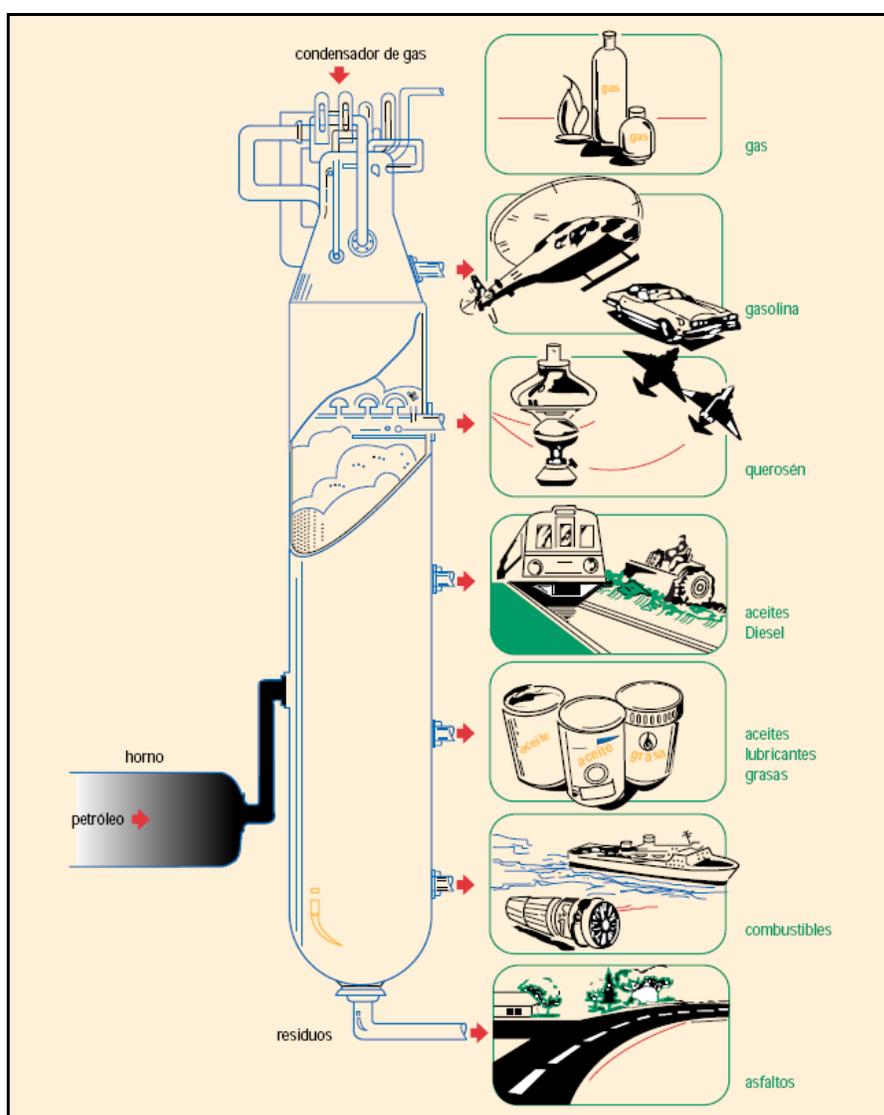


Figura 1. Torre de destilación (12).

### 1.3 El proceso de hidrotratamiento (HDT)

En la actualidad, el aire se encuentra cada vez más contaminado, debido a la concentración elevada de nitrógeno, azufre, metales y aromáticos presentes en los combustibles, que al ser quemados producen una cantidad de gases tóxicos que son expulsados a la atmósfera. Las emisiones de  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$  tienden a reducir la capa de ozono, originan la lluvia ácida y corroen los equipos en los que son empleados, mientras que, los hidrocarburos aromáticos son precursores de compuestos carbonáceos, los cuales se consideran cancerígenos e irritantes, ya que promueven la formación de ozono a nivel terrestre. Lo anterior constituye una problemática para el planeta, y en general para la humanidad, por lo que es necesaria la reducción drástica de estos en los combustibles (16, 17).

Hoy en día, la industria petrolera se está encaminando hacia la producción de combustibles libres de contaminantes, es decir, combustibles ecológicos, que tengan un impacto negativamente menor al planeta, esto mediante el incentivo de nuevas tecnologías y procesos que de alguna u otra forma lleven al desarrollo de nuevos catalizadores, que de manera más eficiente puedan remover heteroátomos (S, N, O y metales) de los hidrocarburos (17, 18).

En algunos de los procesos de refinación que se utilizan en la industria petrolera se encuentra el hidrotratamiento. El *hidrotratamiento* o *hidroprocesamiento* es un grupo de procesos químicos que se desarrollaron en la industria petrolera para: satisfacer las demandas ambientales, la conversión de fracciones pesadas del petróleo y mejorar la calidad de los productos finales del mismo. Por lo que en los últimos años, estos procesos han sido ampliamente utilizados (19). El hidrotratamiento incluye una variedad de reacciones de manera simultánea, como la hidrogenación de compuestos insaturados y la hidrogenólisis de enlaces carbono-heteroátomos para remover azufre (hidrodesulfuración, C-S), nitrógeno (hidrodesnitrogenación, C-N), oxígeno (hidrodesoxigenación, C-O) y metales (hidrodesmetalización, C-M, donde M es el metal). Se emplea, generalmente, para preparar las alimentaciones que van a ir a las

unidades de conversión (reformado catalítico y fraccionamiento por craqueo catalítico). La mayor parte de los productos de destilación del petróleo que produce una refinería se han sometido a un proceso de hidrotreatmento antes de su comercialización, ya que de esta manera se mejora la calidad de los productos finales (2, 20).

La regulación sobre la emisión de gases de combustión de fuentes fijas y móviles constituye una de las últimas fronteras a nivel mundial, y ha sido concebida con el propósito de forzar el desarrollo de procesos y nuevas tecnologías que sean capaces de cumplir los límites de emisión adoptados, los cuales son progresivamente más estrictos. Las modificaciones al Acta del Aire Limpio (CAA) aprobadas en 1990 por el Congreso Norteamericano y los límites máximos de contaminantes permitidos en los combustibles que fueron propuestos por el Consejo de Ministros del Ambiente de la Comunidad Europea (EC-CEM), hacen prever una drástica reducción de las cantidades máximas de estos contaminantes en gasolina, diesel y combustibles en general, en un corto plazo. Los cambios en las especificaciones de contaminantes en combustibles de acuerdo al CAA, tal y como lo acordó la Agencia de Protección del Ambiente (EPA) norteamericana, se encuentran en la Tabla 1 (21).

Cuadro 1. Niveles máximos de los principales agentes tóxicos en combustibles de acuerdo al CAA.

Tóxico	Año		
	1990	1995 - 1997	A partir de marzo de 1997
Benceno (%V)	1,59	1,0	1,0
Aromáticos (%V)	32	28	25
Azufre (%m)	0,034	0,034	0,024
Metales	-	No metales pesados	No metales pesados

Uno de los átomos que ha recibido mucha atención en cuanto al control de la calidad de los combustibles, es el azufre, puesto que éste se encuentra inmerso en numerosos

compuestos orgánicos sulfurados, que en conjunto con los demás tóxicos presentes en las fracciones, ocasionan el envenenamiento de los catalizadores utilizados en ciertos procesos de refinación del petróleo (por ejemplo: reformación catalítica).

Cuadro 2. Límites máximos de azufre (%m) permitido en los combustibles de la Comunidad Europea de acuerdo al EC-CEM (21).

Tipo de combustible	Año		
	1972	1996	2000
Gasolina	0,1	0,05	0,005
Diesel	0,3	0,05	0,01
Combustibles domésticos	0,3	0,2	-
Combustibles pesados	4	1	0,25

La Comunidad Europea ha establecido que a partir del año 2010 el contenido máximo de azufre en los combustibles sea de 10 ppm.

Venezuela a través del Plan Siembra Petrolera, fijado para los años 2006 - 2012, ha planteado colocar en el mercado combustibles con bajo contenido de azufre; produciendo diesel menores a 10 ppm y jet fuel y naftas pesadas a valores menores a los 5 ppm (Tabla 3).

Cuadro 3. Contenido de azufre en los combustibles venezolanos, según el Plan Siembra Petrolera 2006 – 2012 (22).

Parámetro (unidades)	Valor	Parámetro (unidades)	Valor
<b>Nafta pesada</b>		<b>Diesel</b>	
Gravedad API (°)	53,7	Gravedad API (°)	36,6
Azufre (ppm)	< 5,0	Aromáticos (%m)	10,0
Nitrógeno (ppm)	< 2,0	Azufre (ppm)	< 10
RON	62,0	Nitrógeno (ppm)	5,0
MON	68,0	Índice de cetano (adim.)	50,0
		Número de cetano (adim.)	53,0

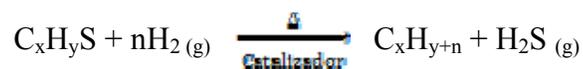
Cuadro 3. Continuación.

Parámetro (unidades)	Valor	Parámetro (unidades)	Valor
<b>Jet fuel</b>		<b>DVGO</b>	
Gravedad API (°)	39	Gravedad API (°)	34
Azufre (ppm)	< 5,0	Azufre (ppm)	< 20
Nitrógeno (ppm)	< 2,0	Nitrógeno (ppm)	< 10
Punto de humo (mm)	21,0		
Punto de congelación (°C)	< -60		

En la medida que las regulaciones de protección ambiental sean más estrictas, las exigencias para los catalizadores de hidrotreatmento serán mayores. Esto explica el gran aumento en el interés por los procesos y catalizadores de hidrotreatmento en los últimos años y la aparición de nuevos catalizadores que ofrecen mejor actividad, selectividad y tolerancia a los contaminantes de las fracciones del petróleo (23).

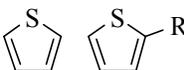
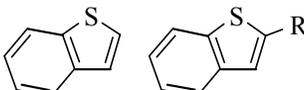
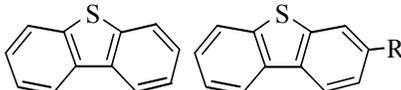
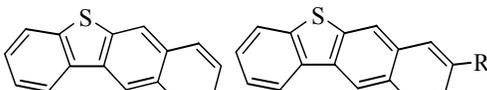
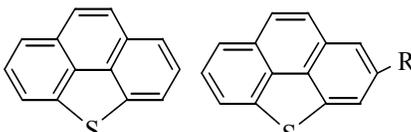
#### 1.4 El proceso de hidrodesulfuración (HDS)

De los hidrotreatmentos anteriormente nombrados, el más explotado y considerado uno de los procesos catalíticos más importantes de la industria petrolera a nivel mundial ha sido, la hidrodesulfuración, reacción de interés para este trabajo de investigación. La *hidrodesulfuración*, se define como aquel proceso, por el cual un compuesto orgánico sulfurado pierde azufre en forma de sulfuro de hidrógeno en presencia de hidrógeno, obteniéndose también hidrocarburos (6):



Son diversos los compuestos orgánicos sulfurados presentes en las fracciones de destilación del petróleo, los cuales dependiendo de su estructura y ubicación del átomo de azufre, se hace fácil o no la eliminación de este átomo por el proceso de HDS, debido a que su reactividad está relacionada con la complejidad de la molécula a desulfurar.

Cuadro 4. Compuestos organosulfurados típicos presentes en el petróleo.

Tipos de compuestos	Estructuras	Reactividad
Tioles (mercaptanos)	R-SH	Reactividad HDS
Disulfuros	R-S-S-R'	
Sulfuros	R-S-R'	
Tiofeno (T)		
Benzotiofeno (BT)		
Dibenzotiofeno (DBT)		
Benzonaftotiofeno		
Benzo[def]dibenzotiofeno		

Por consiguiente, la dificultad de la reacción de HDS es debida al carácter refractario de las moléculas organosulfuradas presentes, mientras más complejas sean, serán menos reactivas (24). Los compuestos orgánicos sulfurados más refractarios en HDS son bien conocidos por ser la 4-metil DBT y 4,6-dimetil DBT, que contienen cadenas laterales en posiciones que limitan el acceso de la molécula a los sitios activos del catalizador (25).

De los compuestos mostrados en la Tabla 4, el más ampliamente usado como modelo de la reacción de HDS a nivel de laboratorio, es el tiofeno, ya que éste y sus derivados sustituidos con sus cadenas alifáticas son los que habitualmente están presentes en los crudos, a su vez no posee grandes impedimentos estéricos como los benzotiofenos o ser tan reactivo como los tioles, lo que hace de esta molécula un compuesto representativo,

además, es uno de los compuestos sulfurados menos contaminantes, lo que facilita su manejo (26).

La HDS de compuestos tiofénicos procede a través de dos pasos de reacción como se muestra en la Figura 2, donde en un primer paso el átomo de azufre es directamente removido de la molécula (vía hidrogenólisis), y en el segundo es hidrogenado el anillo aromático con una subsecuente eliminación de azufre (vía hidrogenación). Ambos caminos de reacción ocurren en paralelo empleando diferentes sitios activos en la superficie del catalizador y que un paso predomine más que el otro va a depender de la naturaleza del compuesto organosulfurado, las condiciones de reacción y el catalizador utilizado (4). Los productos finales de la reacción de HDS son butano y sulfuro de hidrógeno.

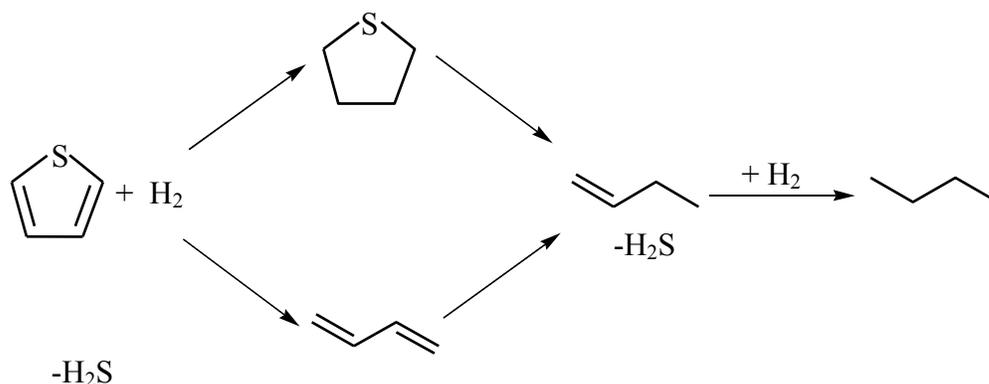


Figura 2. Mecanismos de reacción para la HDS de tiofeno.

En general, el desempeño del proceso de HDS en términos de niveles de desulfuración, actividad y selectividad dependen de las propiedades específicas del catalizador utilizado (concentración de especies activas, propiedades del soporte y rutas de síntesis),

condiciones de reacción (protocolo de sulfuración, temperatura y presión parcial de hidrógeno y H<sub>2</sub>S), naturaleza y concentración de los compuestos organosulfurados presentes en las corrientes de la alimentación, y diseño del reactor y el proceso (27).

### **1.5 Generalidades sobre tamiz molecular, familia M41-S e incorporación de Ti al MCM-41**

La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos o iones que se encuentren a su alrededor (28).

Los procesos de adsorción de los reactantes en la superficie del catalizador están limitados por las fuerzas intermoleculares que existen en la misma. Cuando las fuerzas intermoleculares son fuertes, como la covalente o la iónica se puede decir que la adsorción ha sido química (quimisorción) y el proceso de desorción no puede llevarse a cabo tan fácilmente porque la adsorción es prácticamente irreversible, disminuyendo la entropía a su mínimo valor, los calores de adsorción son realmente elevados. En cambio cuando la adsorción se lleva a cabo por fuerzas intermoleculares débiles como las de Van Der Waals, o dipolo-dipolo, la adsorción es física (fisisorción), y los valores termodinámicos son bajos, en comparación con la adsorción química (29).

El término *tamiz molecular* está referido a materiales sólidos que sólo adsorben moléculas pequeñas accesibles a sus canales porosos (30). Los materiales porosos están caracterizados por ser sólidos que contienen poros, canales o cavidades disponibles para la difusión del sustrato. Generalmente, presentan elevadas superficies, por lo que pueden ser utilizados como adsorbentes, catalizadores y soportes. De acuerdo al diámetro ( $d$ ) de sus poros, la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ha clasificado a éstos en tres grupos: microporosos ( $d \leq 2$  nm), mesoporosos ( $2 \text{ nm} < d < 50$  nm) y macroporosos ( $d \geq 50$  nm) (31). Dentro del grupo microporoso se encuentran las sílices amorfas, geles inorgánicos, materiales cristalinos como las zeolitas

(silicatos/aluminosilicatos), aluminofosfatos, entre otros. Se caracterizan por exhibir una alta cristalinidad y acidez, son muy selectivos y presentan rango de poros limitados a moléculas voluminosas.

Entre los materiales mesoporosos, están los materiales que conforman el grupo de la familia M41-S. Por otro lado, los materiales macroporosos más estudiados están los aluminosilicatos amorfos. Se caracterizan por poseer una mediana o baja acidez, y debido a que presentan un amplio rango en el tamaño de poro no son selectivos (32).

Los materiales mesoporosos han sido estudiados ampliamente desde principio de los años 1990, puesto que éstos pueden ser utilizados en diversas reacciones de catálisis (5). La familia M41-S cuenta con tres miembros: (a) MCM-41, que es el miembro más estudiado de esta familia, presenta un arreglo hexagonal con seis poros vecinos rodeando a cada poro, dispuestos unidimensionalmente, y los patrones de difracción de estos materiales muestran cuatro reflexiones, debido a la estabilidad y al gran ordenamiento de su estructura, siendo conocido como estructura de panal de abejas; (b) MCM-48, presenta un ordenamiento de estructura cúbica tridimensional y en su patrón de difracción se observan ocho reflexiones y (c) MCM-50 presenta una mesofase laminar inestable (Figura 3) (31).

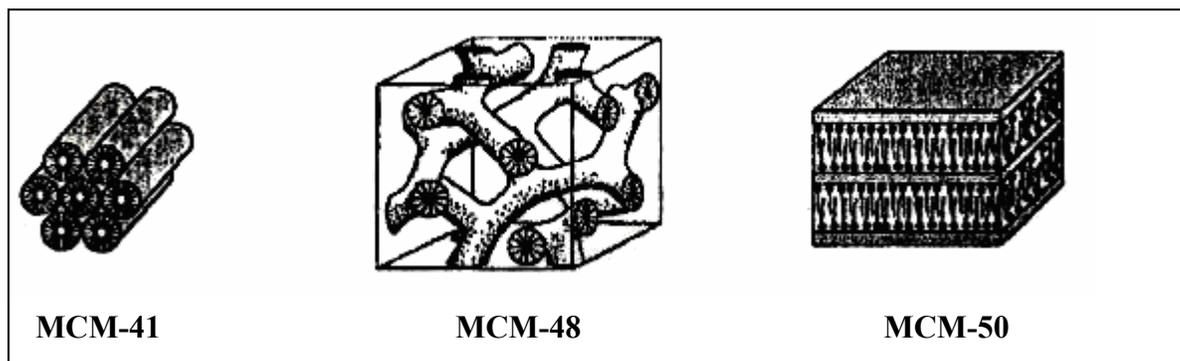


Figura 3. Estructuras de los miembros de la familia M41S.

Las áreas superficiales sumamente altas ( $> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y el tamaño de poro finamente preciso, son algunas de las propiedades deseables que han hecho que se enfoque gran atención a tales materiales. La utilidad de estos materiales (en particular MCM-41 y MCM-48) se manifiesta en sus mesoestructuras que permiten el acceso de las moléculas a las superficies interiores y cavidades que refuerzan su actividad catalítica y su capacidad adsorbente (33).

En la síntesis de MCM-41, las micelas del surfactante orgánico se usan como agentes-directores de la estructura, alrededor de las cuales se organizan las especies inorgánicas, normalmente silicatos, presentes en la mezcla reaccionante. Al extraer el componente orgánico, queda el sólido inorgánico con un arreglo hexagonal de poros (Figura 4). El material MCM-41 formado por el  $\text{SiO}_2$  puro es bastante inerte químicamente, lo que limita su aplicación como catalizador. Por lo tanto, en los últimos años, muchos esfuerzos se encaminaron a incorporar Al, Ti, Zr, B, V, entre otros metales, en la estructura de la MCM-41 (34-36), dándole al material la actividad deseada.

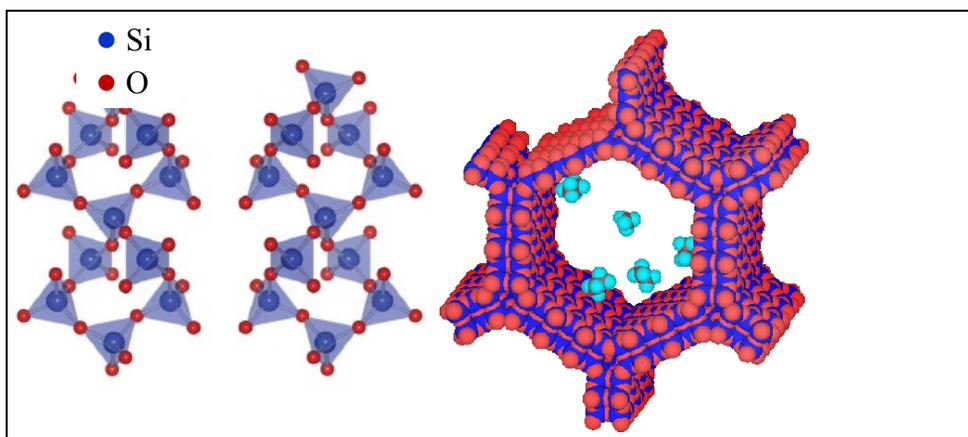


Figura 4. Estructura tetraédrica del  $\text{SiO}_2$  (37) y poro hexagonal del MCM-41 (38).

El soporte tiene un papel fundamental en la determinación de la naturaleza, el número de sitios activos y la actividad del catalizador. Durante muchos años  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ha sido el soporte tradicional para catalizadores de HDS con una aplicación comercial de gran

tamaño. Otros soportes también han sido reportados en la literatura como atractivo para los catalizadores de HDS, tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , óxidos mixtos, entre otros (39).

El  $\text{TiO}_2$  es un material muy utilizado en diversas aéreas industriales. Su uso depende en gran parte de la fase cristalina presente. Este posee tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. La fase termodinámicamente más estable es rutilo, mientras que anatasa y brookita son fases metaestables. La fase rutilo es ampliamente usado como pigmento, ingrediente de cosméticos y soporte de catalizadores. La fase anatasa es utilizada en celdas solares fotoelectroquímicas y en fotocátalisis para la degradación de contaminantes en agua y aire. La brookita no ha sido muy estudiada ya que es inestable a bajas temperaturas.

Las dos fases más utilizadas son la anatasa y el rutilo, ya que se pueden preparar fácilmente en el laboratorio, pero difieren en cómo están dispuestos los átomos de oxígeno alrededor del titanio, lo cual determina su tipo de empaquetamiento compacto. La anatasa presenta un empaquetamiento cúbico compacto mientras que el rutilo es hexagonal compacto (Figura 5). Dicho empaquetamiento origina una distorsión de la celda en la anatasa originando dos vacancias de coordinación de oxígeno en esta y una para el rutilo (40).

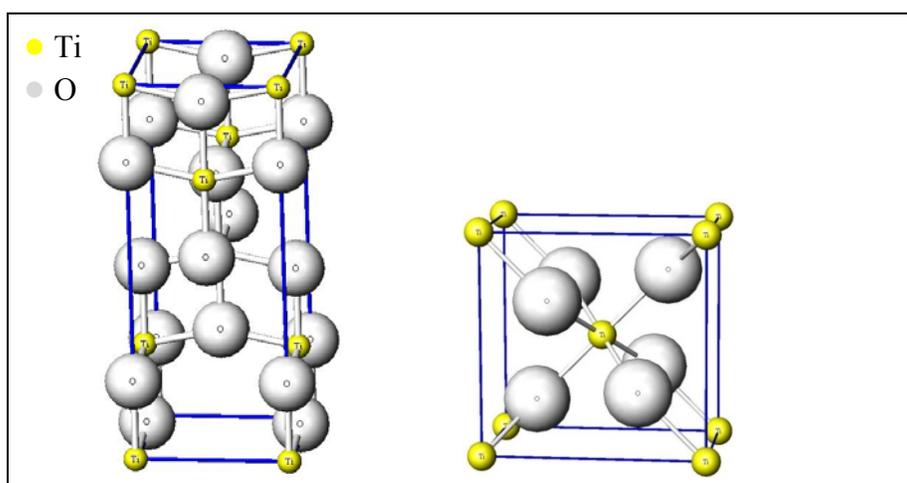


Figura 5. Estructuras cristalinas de la fase anatasa y rutilo del  $\text{TiO}_2$  (41).

Al ser el rutilo la fase más estable termodinámicamente, es posible la transformación de la fase anatasa en rutilo. Esta transformación a temperatura ambiente es muy lenta o prácticamente no ocurre. Sin embargo, al aplicar un tratamiento térmico a temperaturas por encima de los 800°C, esta transformación ocurre. Estas diferencias en la estructura influyen de manera determinante en la reactividad del TiO<sub>2</sub>, sobre todo si forman superficies de contacto con otro material (40).

La *incorporación de titanio al MCM-41* convencional, estudiada desde 1993, ha generado importante información sobre los efectos de dicho elemento en la red original del material, demostrándose que el titanio se incorpora tetraédricamente en ésta, para constituir un catalizador útil en reacciones de oxidación selectiva de moléculas orgánicas de gran tamaño, hidroxilación de compuestos aromáticos (42), epoxidación de olefinas (43), oxidación de sulfuros a sulfóxidos (44), epoxidación de  $\alpha$ -terpineol al epóxido correspondiente (45) y oxidación de aminas, esta última reacción con interés por parte de las industrias farmacéuticas (46), evidenciándose su gran actividad catalítica.

Una aplicación interesante que podrían encontrar los sólidos TiO<sub>2</sub>-MCM-41 es como soporte en los catalizadores de hidrotratamiento (47). Esto se debe a que la titania se conoce como un soporte que promueve la actividad de las fases activas de Ni y Mo. La desventaja de TiO<sub>2</sub> pura como soporte es su baja área superficial específica (10-30 m<sup>2</sup>/g) y además, la fase anatasa de la titania presenta baja estabilidad térmica a altas temperaturas. Un material que contenga el titanio, pero con el área específica en un orden mayor, tal como TiO<sub>2</sub>-MCM-41, permitiría obtener un catalizador de HDT varias veces más activo que el soportado en TiO<sub>2</sub> (48).

La alúmina presenta un área específica mayor que la titania (200 m<sup>2</sup>/g), además es altamente estable, por lo que se ha estudiado soportes mixtos de TiO<sub>2</sub> con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a fin de mejorar la estabilidad térmica y tener una alta área específica (49, 50). En estos dos últimos trabajos se estudió el comportamiento de catalizadores de Mo, CoMo y NiMo,

obteniéndose una alta actividad para la HDS de tiofeno y dibenzotiofeno para contenidos altos de titanía en el soporte mixto. Sin embargo, es necesario explorar y desarrollar mejores materiales de apoyo activo para componentes como Co, Mo o Ni.

En la bibliografía (51), se estudió el efecto del  $\text{TiO}_2$  en el rendimiento de la hidrodesulfuración del catalizador NiMo/MCM-41, empleando un modelo de combustible que contenía decalina (deca-hidro naftaleno) 0,8% de DBT. Sus resultados de UV-Vis, TPR y TPD- $\text{NH}_3$  indicaron que tanto los estados de coordinación, la reducibilidad, así como la acidez superficial del precursor de la forma oxídica del catalizador no se vieron afectados notablemente por la introducción del  $\text{TiO}_2$ . Los resultados de HDS mostraron que la adición de  $\text{TiO}_2$  suprimió la vía de desulfuración directa de la actividad NiMo/MCM-41, mejorando significativamente su ruta de hidrogenación, dando lugar a un aumento en la actividad de HDS. El efecto de la promoción fue más pronunciado cuando el  $\text{TiO}_2$  se introdujo después de la impregnación de NiMo sobre MCM-41. En base a las composiciones de los productos, se sugiere que la mejora de la ruta de hidrogenación y las actividades de HDS puede atribuirse a la mayor acidez de los sulfuros.

## 1.6 Preparación de los catalizadores para HDS

En general los catalizadores de HDS, están formados por mezclas de óxidos de los metales del grupo 6, con los de los grupos 8, 9 y 10 de la tabla periódica. En principio cualquier catalizador de hidrogenación puede emplearse, pero el uso industrial de catalizadores de HDS está restringido principalmente, a mezclas de óxidos de molibdeno y cobalto soportados sobre alúmina, en segundo lugar se encuentran las mezclas de óxido de molibdeno y óxido de níquel, y en tercer lugar las mezclas de óxido de tungsteno con óxido de cobalto o con óxido de níquel (6, 52).

La razón de emplear óxidos binarios se debe a que han resultado ser más eficientes como catalizadores, presentando una actividad que no presenta cada óxido por separado, siendo este un fenómeno conocido como *efecto de sinergia*. Generalmente el molibdeno y el tungsteno son considerados las especies activas, y al níquel y al cobalto se les

atribuye el papel de promotores, sin embargo, recientemente tales denominaciones tienden a invertirse (53).

Los catalizadores de HDS son generalmente preparados por *métodos de impregnación*. Esta técnica consiste de varios pasos. Primero, la colocación del soporte en una solución con las sales inorgánicas de los metales de interés, con el fin de que estos se adsorban en la superficie. Es deseable que estas sales sean muy solubles, que se descompongan fácilmente y que no dejen residuos contaminantes. Segundo, un secado a baja temperatura para eliminar el solvente y tercero, una calcinación a temperatura entre 400-500°C para transformar las sales en óxidos, los cuales son bastante estables (52, 54). Sin embargo, el catalizador bajo su forma oxídica presenta muy baja actividad para la reacción de HDS.

Durante muchos años, el estudio de los catalizadores, y en sí, el estudio de las reacciones, ha llevado consigo una etapa que es fundamental para la activación del catalizador, esta etapa es el pretratamiento que se le realiza a un catalizador antes de ser empleado en determinada reacción. Un buen pretratamiento puede llegar a mejorar los resultados que de alguna u otra forma se desean o se espera que se obtengan. El *pretratamiento* fisicoquímico da origen a algunos cambios que sufre el catalizador, y que, normalmente, son significativos. La activación es una de las etapas más importantes en la preparación de un buen catalizador para HDS (55), esta involucra reducciones de algunas de las especies presentes en el catalizador, que generan fases activas estables solo bajo condiciones de reacción, obteniéndose la eliminación de contaminantes de la superficie (56).

En HDS, se ha comprobado el efecto favorable en la actividad catalítica de tratamientos previos aplicados a los catalizadores. A continuación, se mencionan los pretratamientos más utilizados por su efectiva influencia en la actividad catalítica:

a) *Reducción con hidrógeno*, en donde la fase activa precursora de los catalizadores es activada antes de la reacción por medio de un tratamiento reductivo que genera sitios

activos por pérdida de oxígeno y, dependiendo de la temperatura y el tiempo de reducción, pueden presentarse especies con diferentes estados de oxidación más bajos, los cuales involucran las formas más activas. La rapidez de reducción es afectada por parámetros experimentales como: tamaño de muestra, contenido de agua en la atmósfera reductora, temperatura de precalcificación y rapidez de calentamiento (57).

b) *Sulfuración y sulfuración-reducción*, es el proceso más importante, en donde la fase precursora es transformada en la fase sulfurada activada, al eliminar las capas de óxido adheridas a este, ya que el mecanismo de sulfuración está dominado por reacciones de intercambio O-S (el proceso de sulfuración transforma a los óxidos en sulfuros), siendo posible sulfurar con la carga que ha de ser convertida (mezcla de H<sub>2</sub> e hidrocarburos sulfurados) o con compuestos sulfurados, como CS<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>S en presencia o no de hidrógeno. Cada uno de estos tipos de pretratamiento ha sido usado por distintos autores, siendo más corriente el uso de un flujo aproximado de 10% de H<sub>2</sub>S a temperaturas entre 300 y 500°C (57, 58).

El estudio de los sulfuros de los metales de transición ha servido como herramienta para proponer cuales especies sulfuradas forman parte de la fase activa. Hay muchos estudios que han comprobado que durante el paso de la sulfuración se forman cristales de MoS<sub>2</sub> o de WS<sub>2</sub> (59).

Por regla general, la textura y estructura de los catalizadores son termodinámicamente inestables a la temperatura a la cual se les emplea, y esta es la razón fundamental de la pérdida de actividad. Las causas más comunes de este fenómeno son: recristalización de la masa catalítica, aumento del tamaño de las partículas activas con la consiguiente disminución del área activa expuesta, reacción química entre los distintos componentes del catalizador que lo hacen evolucionar a formas inactivas y pérdidas de la materia activa.

Fundamentalmente, los tres primeros fenómenos son causados por las condiciones de presión y temperatura, en las que son utilizados los catalizadores. A determinadas condiciones de temperatura y presión pueden evolucionar formas cristalinas catalíticamente inactivas. Por otro lado, las partículas pequeñas se sinterizan formando partículas de mayor tamaño, y pueden producirse condiciones bajo las cuales se promueven reacciones químicas entre los distintos componentes del catalizador que conduzcan a su desactivación. La pérdida de la materia activa es causada básicamente por el uso de reactores inapropiados con relación a las características estructurales de los catalizadores empleados y también por condiciones de operación inadecuados (60). Es por ello que las condiciones en las que se trabaja un catalizador son de suma importancia, un aumento de presión y/o temperatura podrían desactivar el catalizador, por lo que su función se vería afectada en cualquier reacción a estudiar.

### **1.7 Carburos de metales de transición como catalizadores**

Se considera *carburo* un compuesto donde el átomo de carbono está combinado con un elemento de más baja o aproximadamente igual electronegatividad, a excepción de compuestos en donde el átomo de carbono está unido a oxígeno, azufre, fósforo, nitrógeno, halógenos e hidrógeno (61). Para diversos metales de transición, la incorporación de carbono, incluso en pequeñas cantidades, puede cambiar drásticamente las propiedades físicas, ópticas, electrónicas y químicas de este (62).

Los carburos pueden ser clasificados en tres grandes grupos: carburos iónicos, carburos covalentes y carburos intersticiales (Figura 6) (63), siendo estos últimos de interés para este trabajo de investigación.

Los carburos metálicos, particularmente *carburos de metales de transición*, poseen altos puntos de fusión y gran dureza, alta resistencia química y eléctrica. También poseen otras propiedades, tales como, posibilidad de ser transformados en superconductores a altas temperaturas y buenas propiedades de emisión (64).



Los carburos intersticiales de los primeros metales de transición (los grupos 4, 5 y 6) con frecuencia están caracterizados por estructuras cristalinas simples. Sin embargo, los carburos pueden formar redes de estructuras cúbicas centrada en las caras (fcc), empaquetamiento hexagonal compacto (hcp) o hexagonal simple (hex) (Figura 7). En este tipo de estructuras los átomos de carbono residen en los intersticios entre los átomos metálicos. En general, los átomos de carbono ocupan los sitios intersticiales de mayor tamaño, los sitios octaédricos en fcc y hcp y los sitios trigonal-prismáticos en estructuras hexagonales (65, 67).

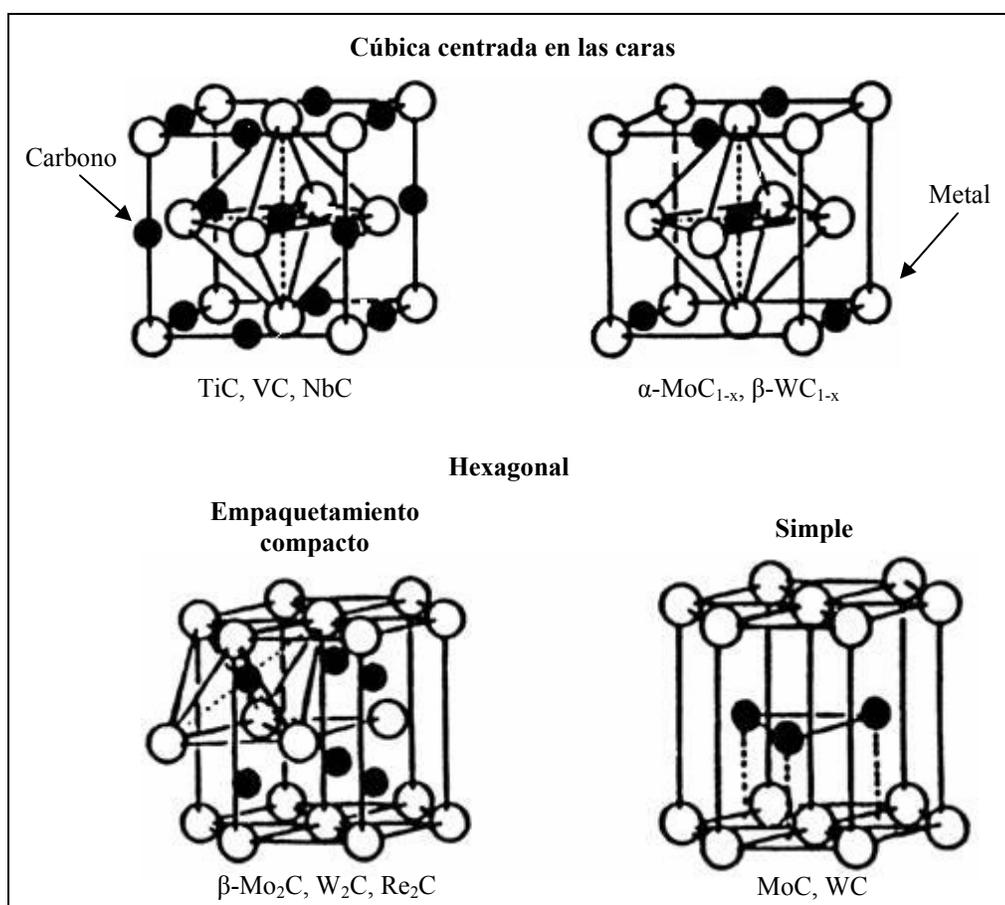


Figura 7. Estructuras típicas de los carburos intersticiales de metales de transición.

La inserción de los átomos de carbono en los espacios octaédricos o tetraédricos entre los átomos del metal (Figura 8), usualmente hace que la red metálica inicial sea transformada en una red de alta simetría (68).

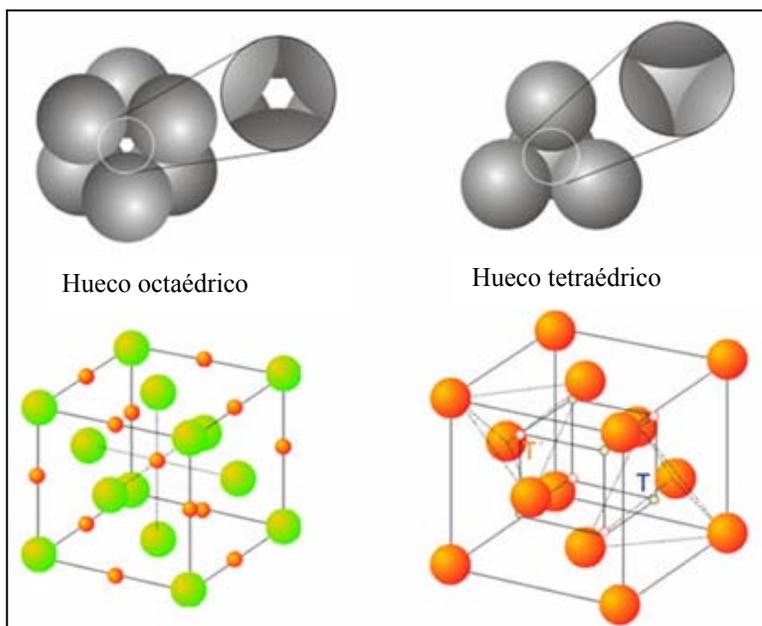


Figura 8. Huecos octaédricos y tetraédricos (69).

Para que los átomos de carbono puedan ocupar los intersticios sin causar una distorsión apreciable en la estructura metálica, se requiere que los intersticios y, por tanto, los átomos metálicos sean relativamente grandes (radio atómico del metal aproximadamente igual o mayor a  $1,3\text{\AA}$ ) (67). Las distancias entre M-M en un carburo del grupo 4 y 5, son generalmente un 30% más grande que en la red del metal puro. Sin embargo, para los carburos del grupo 6 y 7 los enlaces son 10% más grandes que la red del metal de partida (70). Un factor que determina la estructura cristalina en los carburos es de origen electrónico, el enlace en estos compuestos es la combinación de los orbitales s-p del no metal y los s-p-d del metal (67).

En la última década, los esfuerzos se han realizado para desarrollar catalizadores de hidrotratamiento que puedan eliminar con eficiencia los heteroátomos no deseados; carburos y nitruros de metales se han identificado como los catalizadores

multifuncionales potenciales para HDT y sustituir los catalizadores convencionales. Al respecto, estos materiales han recibido mucha atención. En el caso de los nitruros de Mo, la información es mucho más amplia que la de carburos de Mo. Los carburos metálicos presentan buen desempeño durante el hidrotratamiento, esto incluye su capacidad para adsorber y activar el hidrógeno y transferirlo a la molécula de estudio. Su potencial para la utilización comercial depende de la actividad a largo plazo y la estabilidad (15).

Los metales de transición en sí son muy reactivos, pero la incorporación de carbono en su red cristalina modifica su actividad, ya sea por un efecto ensamblaje que limita el número de átomos metálicos en la superficie, y/o a través del efecto ligando que modifica la estructura electrónica del metal reduciendo su nivel de Fermi por la transferencia de carga del metal al carbono que lo hace menos reactivo y mejor catalizador según el principio de Sabatier (71, 72). Así pues, la reactividad de los carburos de metales de transición resulta ser similar y en algunos casos superior a la presentada por los metales del grupo del platino (Ir, Os, Ru, Rh, Pd y Pt) (71).

Los carburos y nitruros son bien reconocidos por ser sustitutos de los metales nobles, una de sus principales propiedades es la de fuerte hidrogenante. Se sabe que esta función de fuerte hidrogenante es necesaria para profundizar reacciones de HDS y HDN en tratamientos de combustibles. La introducción de nitrógeno o carbono en la celosía de un metal de transición conduce a un aumento de la densidad de electrones  $d$  de este metal en el nivel de Fermi y las propiedades de  $\text{Mo}_2\text{N}$  o  $\text{Mo}_2\text{C}$  cambian hacia la de los metales nobles (73).

Con este trabajo de investigación, se desea establecer si los catalizadores oxidicos (sin carburar) de 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 presentan mayor actividad catalítica que sus correspondientes carburos para la reacción de HDS, además de conocer, cuál de ellos es más eficiente en cuanto a la proporción de TiO<sub>2</sub> presente en el soporte de MCM-41. Este estudio podría originar una nueva vía para mejorar los combustibles, y muy en especial para reducir la contaminación del aire por la

eliminación de azufre de los compuestos organosulfurados presentes en las fracciones del crudo

## METODOLOGÍA

### 2.1 Síntesis de los catalizadores soportados

La síntesis de los catalizadores estuvo dividida en cuatro partes: la primera involucró la preparación del soporte MCM-41 puro de óxido de silicio; la segunda parte correspondió a la formación de la mezcla  $\text{TiO}_2$ -MCM-41, la tercera parte concernió a la impregnación de las sales de molibdeno y níquel y, por último, se realizó la preparación de los carburos.

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

En un beaker de 500 ml se preparó una solución mezclando 100 ml de agua desionizada y 16 g de hidróxido de sodio, hasta disolución total. Luego, se añadió 12 g de sílice, lentamente y bajo agitación magnética constante a  $70^\circ\text{C}$ . Seguidamente, se dejó que la mezcla se enfriara hasta temperatura ambiente. En otro beaker se colocó 150 ml de agua desionizada y se adicionó 15 ml de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) al 25% con agitación magnética constante. Después, muy lentamente, se agregó 18,65 g del surfactante, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTABr), hasta obtenerse una solución clara, y se dejó agitar por media hora a  $70^\circ\text{C}$ . Una vez que el surfactante estuvo totalmente disuelto, se le añadió la solución fría de  $\text{NaOH}/\text{SiO}_2$ , poco a poco, bajo agitación magnética. Luego, se ajustó el pH de la mezcla a 8,5 con la adición de ácido sulfúrico diluido y se dejó en agitación durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, se colocó el gel obtenido en añejamiento por 24 horas. Posteriormente, el sólido se filtró al vacío, se lavó con cuatro porciones de agua destilada de 100 ml cada uno y se secó en una estufa a  $70^\circ\text{C}$  durante toda la noche. Finalmente, el sólido se calcinó en una mufla a  $500^\circ\text{C}$  por 8 horas. De esta manera, se obtuvo el material MCM-41 puro de óxido de silicio que se utilizó como soporte (31).

#### 2.1.2 Síntesis de los soportes $\text{TiO}_2$ -MCM-41 a diferentes proporciones

Los volúmenes necesarios de isopropóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) que fueron adicionados al soporte MCM-41 se presentan en el Apéndice B. En un beaker de 250 ml

que contenía 50 ml de isopropanol, se le agregó un volumen conocido de isopropóxido de titanio. Seguidamente, y poco a poco, se adicionó 3 g de MCM-41. Se mantuvo en agitación constante con una varilla de vidrio a 70°C hasta sequedad. Luego, se recogió el sólido y se dejó en la estufa toda la noche a 70°C. Después, el sólido se calcinó en una mufla a 500°C durante 5 horas. Por lo tanto, se obtuvieron los soportes TiO<sub>2</sub>-MCM-41 a diferentes proporciones (10%/90%, 30%/70% y 50%/50%) (31, 32, 36).

### **2.1.3 Síntesis de los catalizadores 3-12% NiMo soportados sobre los materiales de TiO<sub>2</sub>-MCM-41**

Las cantidades necesarias de las sales de los metales que fueron impregnados sobre los soportes de TiO<sub>2</sub>-MCM-41 se muestran en el Apéndice B. Para la síntesis de los catalizadores, se utilizó el método de impregnación incipiente sucesiva. Se pesó una cantidad conocida de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) y se disolvió en 50 ml de agua desionizada. A la solución obtenida se le agregó 3 g de soporte TiO<sub>2</sub>-MCM41, y se agitó continuamente con una varilla de vidrio a 70°C en una plancha de calentamiento hasta total sequedad. Posteriormente, el sólido resultante se dejó secar en la estufa a 70°C durante toda la noche, luego fue calcinado en una mufla a 500°C por 5 horas. A continuación, se pesó una cantidad conocida de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), y se disolvió en 50 ml de etanol. Se le agregó a esta solución el sólido calcinado anteriormente, conteniendo el molibdeno, manteniendo la agitación constante con varilla de vidrio a 70°C. Cuando el solvente se evaporó, el sólido se colocó en una estufa a 70°C durante toda la noche y se calcinó a 500°C por 5 horas. Este mismo procedimiento se aplicó para todos los soportes de TiO<sub>2</sub>-MCM-41. Así, se obtuvieron los catalizadores de 3-12% NiMo (31, 32, 36).

### **2.1.4 Síntesis de los catalizadores carburados 3-12% NiMoC soportados sobre los materiales de TiO<sub>2</sub>-MCM-41**

En esta etapa, los catalizadores preparados se sometieron a tratamiento de carburación con una atmósfera de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, como gas tratante. Para ello, se utilizó el sistema mostrado en la Figura 9.

Se pesó 1 gramo de cada catalizador. Se introdujo el catalizador pesado en un reactor de cuarzo con lecho fijo (lana de cuarzo). Luego, se fijó el flujo de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , con un rotámetro hasta que se alcanzó un flujo de 100 ml/min (20%  $\text{CH}_4$ ). El reactor se colocó en el interior de un horno tubular de marca Barnsted/Thermolyne. Después, se conectó al reactor las mangueras de entrada y salida de gas tratante. Se encendió el horno, el cual se programó a una rapidez de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde la temperatura ambiente hasta una temperatura máxima de  $700^\circ\text{C}$ . Una vez que se alcanzó la temperatura máxima, se dejó por un tiempo de 4 horas para que transcurriera la reacción. Concluido el tiempo de tratamiento, se apagó el horno y se cerró la entrada del gas, para que el catalizador no se contaminara por deposición de carbón. Finalmente, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se retiró el catalizador (3, 10).

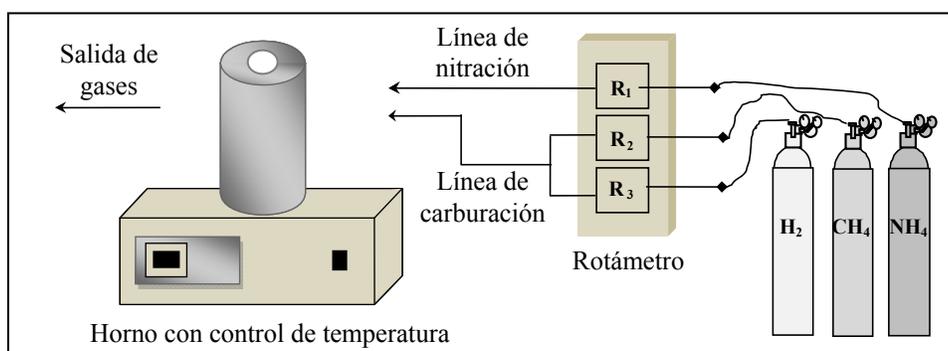


Figura 9. Esquema de un sistema de reacción para la carburación y nitración de catalizadores.

## 2.2 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores preparados

Con la caracterización se desea conocer las propiedades físicas y químicas de los catalizadores sintetizados, y así determinar qué tan eficientes son para la reacción de estudio (HDS). Los métodos espectroscópicos son bien útiles para este tipo de investigaciones, ya que pueden proporcionar datos sobre la naturaleza de la superficie de los catalizadores, fases cristalinas, estructuras químicas, entre otros, pudiéndose establecer con claridad los factores que determinan la actividad catalítica de los mismos. Las técnicas de caracterización empleadas fueron:

### **2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)**

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

### **2.2.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)**

Con esta técnica se determinó de manera rápida los grupos funcionales que estaban presentes en los catalizadores sintetizados, empleándose bromuro de potasio (KBr) anhidro como soporte. Se utilizó un espectrofotómetro con transformada de Fourier (MAGNA-IR 560 Spectrometer, Nicolet), empleando un rango de barrido entre  $400$  y  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### **2.2.3 Análisis textural por los métodos de BET y BJH**

El área superficial de los soportes y catalizadores fueron determinadas por el método de absorción de gas de Brünauer-Emmett-Teller basado en la absorción física de nitrógeno en un rango de presión relativa ( $P/P_0$ ) comprendida entre  $0,1$  y  $0,3$ . Mientras que los valores de volumen y diámetro de poros fueron determinados por la metodología de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Para ello, se utilizó un equipo ASAP 2010 Micromeritics.

### **2.2.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET)**

Esta técnica proporcionó información acerca de la microestructura del material y además la dispersión del metal sobre la superficie del mismo. Para ello, se utilizó un microscopio electrónico marca Hitachi, modelo H-600 de  $100 \text{ keV}$ .

### **2.2.5 Microscopia electrónica de barrido (MEB)**

Mediante un microscopio electrónico de barrido marca Phillips XL-30 acoplado a un microanalizador de rayos X (EDX), se estudió el estado de la superficie de los catalizadores sintetizados, es decir, la morfología de los catalizadores.

### 2.3 Medidas de actividad catalítica

Se realizó en dos partes; primero los catalizadores soportados se sometieron a un pretratamiento de reducción con hidrógeno y luego sulfuración, posteriormente, se llevó a cabo la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Para ello, se utilizó el sistema mostrado en la Figura 10.

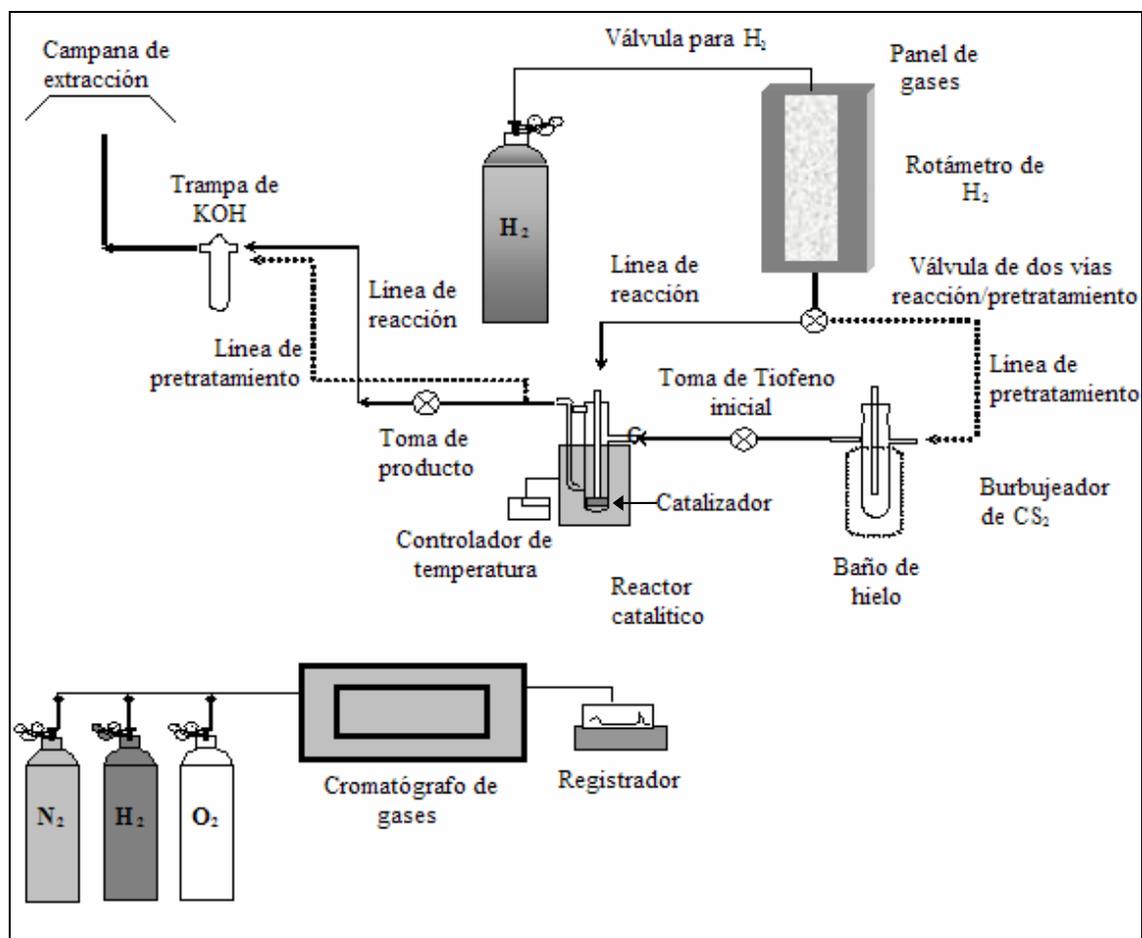


Figura 10. Esquema del sistema empleado para las reacciones catalíticas.

#### 2.3.1 Pretratamiento

Éste se realizó con la finalidad de activar el catalizador, debido a que por este tratamiento previo se evitaría un ambiente oxidante sobre los catalizadores, además de que se eliminaría los contaminantes presentes en la superficie. El pretratamiento consistió en una reducción con flujo de hidrógeno a 50 ml/min, posteriormente, se

realizó la sulfuración utilizando un flujo de  $\text{CS}_2/\text{H}_2$  de 100 ml/min a una temperatura de 300°C, cada uno durante 2 horas (57).

### **2.3.2 Reacción de hidrosulfuración de tiofeno**

La actividad catalítica, referida en porcentaje de conversión de tiofeno en el tiempo, se midió a presión atmosférica, con un flujo de 100 ml/min y temperatura de 400°C, esto en un tiempo de reacción de aproximadamente 3 horas. Se utilizaron 250 mg del catalizador soportados en una placa porosa, la cual estaba contenida en un reactor de vidrio de flujo continuo con lecho fijo (lana de vidrio). El reactor se colocó en el interior de un horno tubular, marca Barnstead/Thermolyne. En el flujo de entrada y salida del reactor existen puntos de toma de muestra, donde se tomaban 2 ml de muestra, que posteriormente eran inyectadas y medidas en un cromatógrafo de gases (Varian, modelo 3700), provista de una columna empacada (Restek) que operó a 170°C con  $\text{N}_2$  como gas de arrastre. Dicho cromatógrafo estaba conectado a un computador provisto de un software, el cual permitió obtener el área de los productos de reacción necesarios para determinar el porcentaje de conversión de tiofeno.

### **2.3.3 Tratamiento de datos**

Se utilizó una hoja de cálculo del programa Microsoft Office Excel 2007, imagen mostrada en el Apéndice C, la cual fue facilitada por el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies del IVIC. Esta hoja contenía los parámetros a estudiar y que servirían para los cálculos de porcentaje de conversión de tiofeno, basándose en el cálculo de los moles de tiofeno convertidos en un tiempo determinado, en relación con los moles iniciales de reacción, partiendo de las áreas de las señales de los cromatogramas obtenidos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez sintetizados los soportes y catalizadores, se procedió a caracterizarlos a través de las siguientes técnicas: difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, microscopia electrónica de transmisión, microscopia electrónica de barrido y análisis textural por los métodos de BET y BJH. Gracias a estas se obtuvieron los diferentes resultados, los cuales son mostrados a continuación con sus respectivas discusiones.

### 3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los análisis de difracción de rayos X permitieron observar las distintas fases cristalinas obtenidas para el material de partida (MCM-41), los soportes de  $\text{TiO}_2$ -MCM-41 y los catalizadores 3-12% NiMo sintetizados (carburados y sin carburar).

#### Patrones de DRX de los soportes sintetizados

La Figura 11, muestra el difractograma del material MCM-41 puro de óxido de silicio antes y después de calcinar. Ambos difractogramas presentan las cuatro reflexiones característica del material MCM-41, con una reflexión muy intensa en el plano cristalino (100) y otras de menor intensidad en los planos (110), (200) y (210), siendo atribuidas a la estructura hexagonal del mismo. El material calcinado presenta una mayor definición, lo que indica la retención de la simetría hexagonal con un mayor empaquetamiento ordenado de poros, debido a la remoción de las moléculas de surfactante de los poros.

Es importante acotar, que ocurre un desplazamiento de la reflexión basal hacia ángulos mayores, debido a la contracción de la estructura, originado principalmente por la remoción de la parte orgánica de las micelas y de la mayor condensación de los grupos silanol (Si-OH), esto gracias a la calcinación, produciendo una mayor compactación y, por lo tanto, un mayor orden estructural.

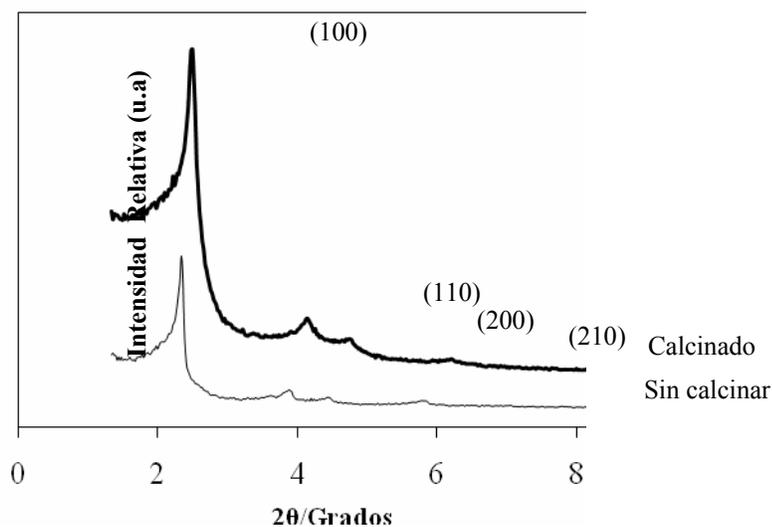


Figura 11. Patrones de DRX del material MCM-41 puro de óxido de silicio.

En la Figura 12, se visualizan los patrones de DRX de los soportes mixtos, donde la incorporación de titanía en la MCM-41 produce la destrucción del material de partida, disminuyendo sus reflexiones más intensas, reflejado en los difractogramas de 1-8°/2θ. Entre 8-20°/2θ no se muestran reflexiones. Es importante destacar que la titanía se incorpora al material de partida en su forma de anatasa, con estructura tetragonal, ya que las reflexiones obtenidas entre 20-50°/2θ son características de este.

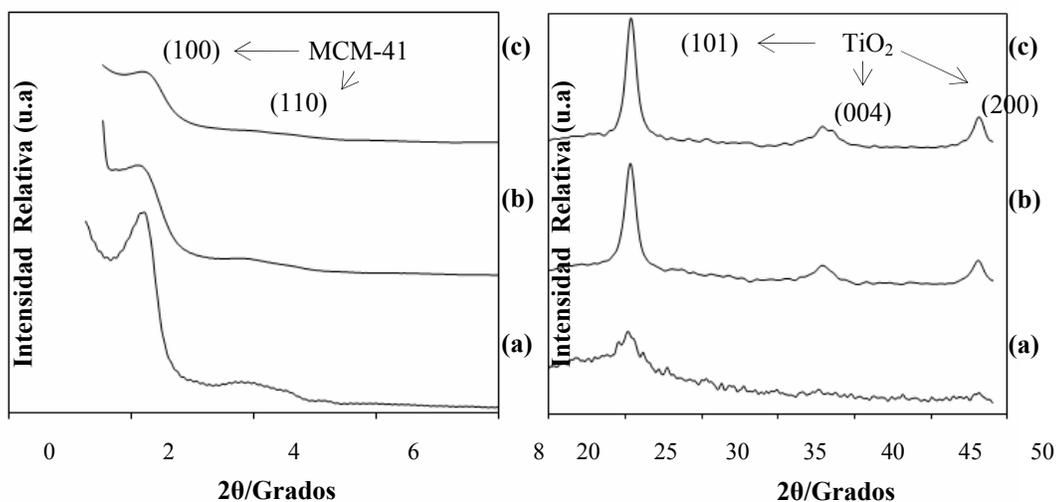


Figura 12. Patrones de DRX de los soportes mixtos (a) TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (10%/90%), (b) TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (30%/70%) y (c) TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (50%/50%).

Las reflexiones obtenidas de la fase anatasa en los soportes TiO<sub>2</sub>-MCM-41 fueron a: 25,37; 37,87 y 48,09 grados, con los planos cristalográficos (101), (004) y (200), respectivamente. Los difractogramas claramente indican que a medida que aumenta la cantidad de TiO<sub>2</sub> en la matriz original, las reflexiones de la MCM-41 van disminuyendo, aumentando progresivamente las reflexiones de la titania en su fase anatasa.

### **3.1.2 Patrones de DRX de los catalizadores sin carburar**

Después de impregnar los metales Ni y Mo en los soportes de TiO<sub>2</sub>-MCM-41, se identificaron las distintas fases cristalinas presentes en los difractogramas mostrados en la Figura 13.

En la Figura 13(a), se pueden apreciar tres reflexiones características entre 23 y 28°/2θ, las cuales corresponden a la difracción de los planos (110), (040) y (021), así como cuatro reflexiones de menor intensidad entre 33 y 40°/2θ, producidas por la difracción de los planos (101), (111), (060) y (150), todas estas evidenciando la formación de la fase del MoO<sub>3</sub> en estructura ortorrómbica. También se puede observar una reflexión de menor intensidad en 26,80 grados, correspondiente a la presencia de la fase cristalina del NiMoO<sub>4</sub> en sistema monoclinico. De igual forma, a los 43,83 grados se observa una reflexión de menor intensidad, que corresponde al plano (012), la cual es atribuida a la fase cristalina del NiO en estructura hexagonal. Se puede notar, que a medida que aumenta la cantidad de titania en los catalizadores sin carburar estas reflexiones disminuyen, visualizándose en la Figura 13(c) las reflexiones correspondientes a la fase anatasa.

Estos resultados eran de esperarse, debido que a menor cantidad de titania iba a predominar las reflexiones atribuidas a fases oxídicas de Mo y Ni, las cuales disminuirían para apreciarse con claridad las reflexiones de la anatasa a mayores cantidades de TiO<sub>2</sub>.

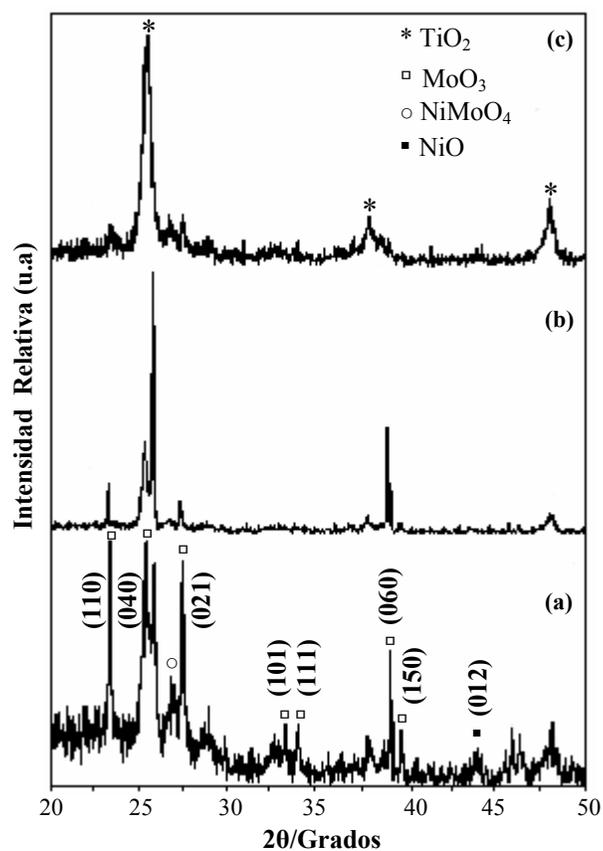


Figura 13. Patrones de DRX de los catalizadores sin carburar (a) 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (10%/90%), (b) 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (30%/70%) y (c) 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (50%/50%).

### 3.1.3 Patrones de DRX de los catalizadores carburados

Una vez carburado los catalizadores NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41, se identificaron tres tipos de fases cristalinas en los difractogramas realizados en un rango de 20-50°/2θ.

La Figura 14, muestra los patrones de DRX de los carburados, observándose un comportamiento similar al de los catalizadores sin carburar, solo que en este caso no se obtienen fases oxídicas. En la Figura 14(a), se observan dos reflexiones correspondientes a fases carburadas, la primera de ellas pertenece a la fase cristalina Mo<sub>2</sub>C con estructura de empaquetamiento hexagonal compacto, ubicada cerca de los 41 grados, mientras que la segunda reflexión es atribuida a la fase Ni<sub>3</sub>C encontrada a los 44 grados. Dichas reflexiones se van haciendo menos intensas a medida que aumenta la cantidad de TiO<sub>2</sub>

en los catalizadores carburados, permaneciendo las reflexiones de la fase anatasa de la titania. Este comportamiento era de esperarse, debido a que mientras más cantidad de Mo y Ni se encuentre en los catalizadores en comparación al Ti, estos se apreciarían con mayor claridad. Es importante señalar que para obtener la fase cristalina TiC (no observada), se tendría que aplicar temperaturas mayores a los 1200°C, esto de acuerdo a la bibliografía (40), por lo cual esta fase no se formó, puesto que la temperatura empleada en la carburación fue de 700°C.

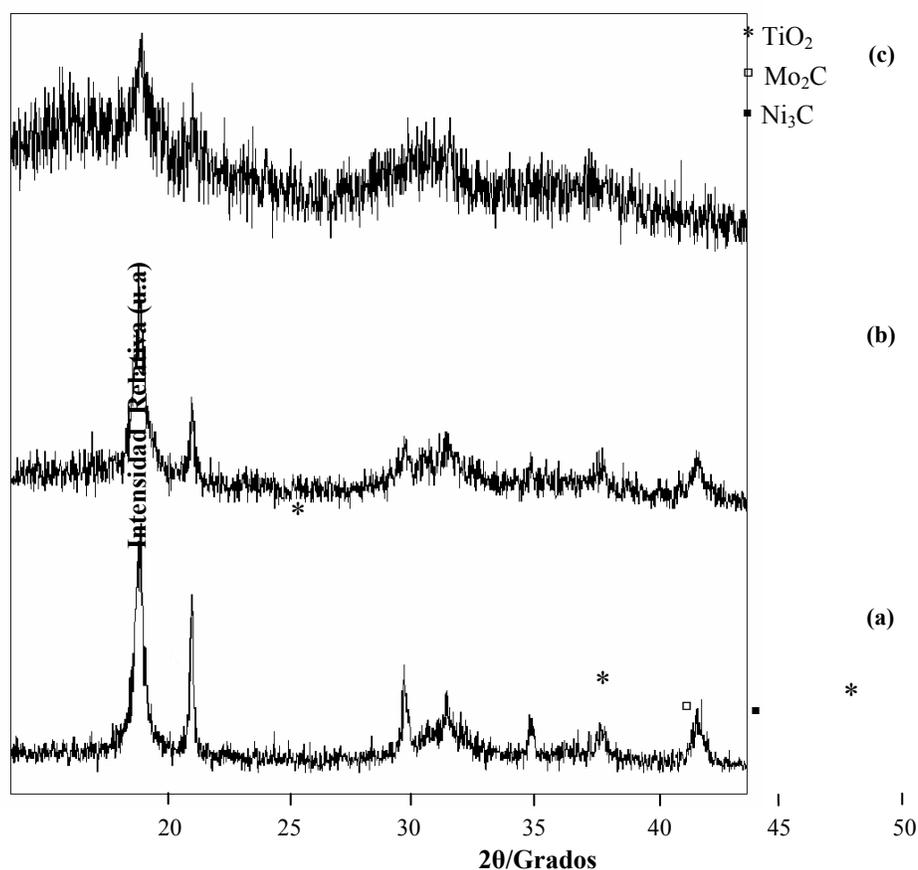


Figura 14. Patrones de DRX de los catalizadores carburados (a) 3-12% NiMoC/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (10%/90%), (b) 3-12% NiMoC/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (30%/70%) y (c) 3-12% NiMoC/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (50%/50%).

### 3.2 Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Se realizaron los FT-IR a cada uno de los soportes y catalizadores preparados, con el objetivo de establecer las bandas características de estos materiales y así observar la

tendencia en cuanto a la cantidad de titania presente en el material de partida, además de ver la diferencia en cuanto a la carburación de los catalizadores.

### 3.2.1 Espectros FT-IR de los soportes sintetizados

En la Figura 15, se muestran los espectros FT-IR de los soportes, en donde la presencia de grupos silanol Si-OH en el material de partida, Figura 15(a), da lugar a la aparición de una banda a los  $967,4 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro infrarrojo, y otra cercana a  $3300 \text{ cm}^{-1}$  la cual está solapada con la banda -OH de agua adsorbida por el material (74). Las bandas a  $453,7$  y  $802,91 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones asociadas con los enlaces Si-O-Si (40), así como también la banda a  $1045,9 \text{ cm}^{-1}$  con el hombro a  $1238,6 \text{ cm}^{-1}$  del estiramiento asimétrico Si-O-Si.

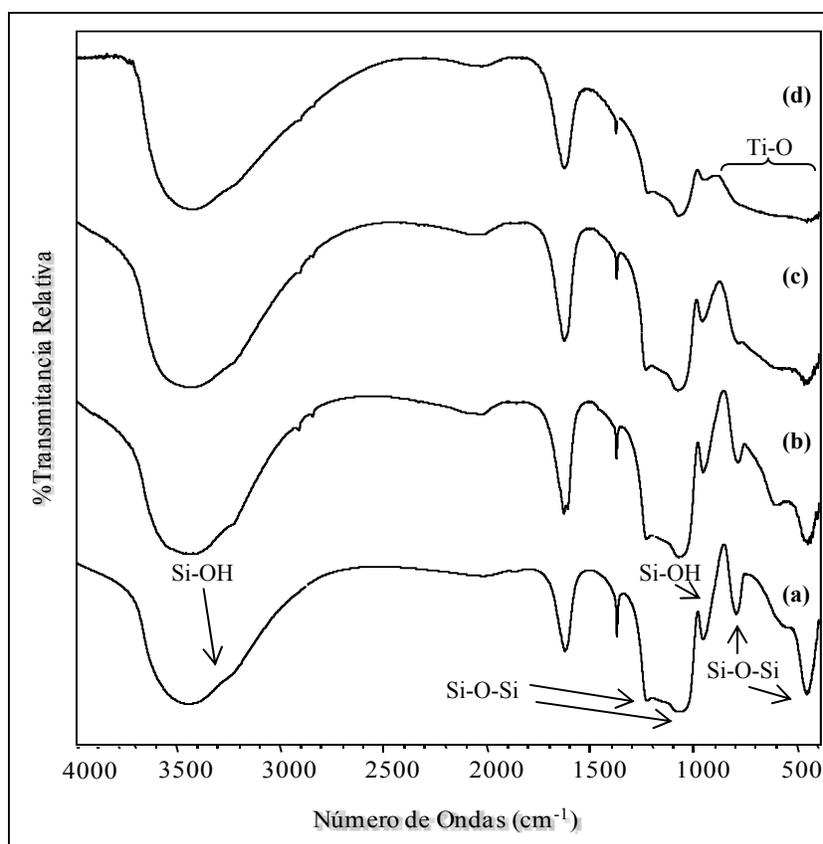


Figura 15. Espectros FT-IR de los soportes, (a) MCM-41, (b) TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (10%/90%), (c) TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (30%/70%) y (d) TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (50%/50%).

En la región entre  $900$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  de la Figura 15(b), (c) y (d), se observa una diferencia pronunciada al incorporar titanio en la matriz. En esa región de frecuencia se presentan las vibraciones Ti-O de la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ , en cualquiera de sus estructuras polimórficas (anatasa, rutilo y brookita) (40). Esta diferencia es evidencia suficiente para establecerse la incorporación de la titanio en la MCM-41, haciéndose más ancha e intensa a medida que aumenta la cantidad de titanio en el soporte original. Es de recordar que mediante DRX se estableció la fase anatasa como la estructura del  $\text{TiO}_2$ .

### 3.2.2 Espectros FT-IR de los catalizadores sin carburar

En la Figura 16, se presentan los espectros FT-IR de los catalizadores sin carburar, donde se visualizan las bandas correspondientes a los grupos OH provenientes del agua a  $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ , permaneciendo también la banda a  $1045,9\text{ cm}^{-1}$  con el hombro a  $1238,6\text{ cm}^{-1}$  del estiramiento asimétrico Si-O-Si.

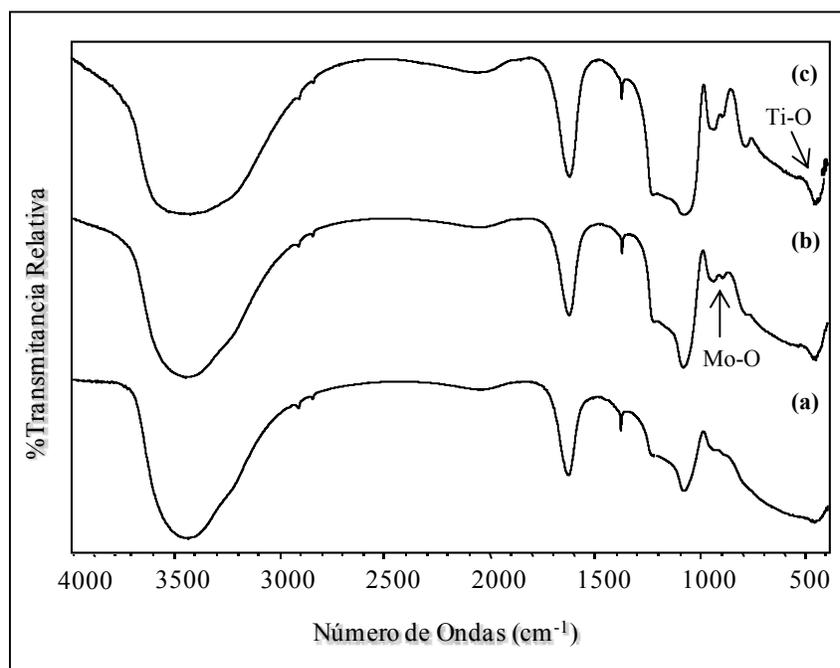


Figura 16. Espectros FT-IR de los catalizadores sin carburar, (a) 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (10%/90%), (b) 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (30%/70%) y (c) 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (50%/50%).

Se logra apreciar la diferencia que existe entre 1000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , ya que a esas frecuencias coexisten los diversos enlaces Ti-O, Mo-O y Ni-O, por lo que algunas señales solapan a otras. Sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de  $\text{TiO}_2$  se acentúa la banda del Ti-O a 464  $\text{cm}^{-1}$  (40), pudiéndose observar la banda del Mo-O cerca de los 1000  $\text{cm}^{-1}$  (10).

### 3.2.3 Espectros FT-IR de los catalizadores carburados

En la Figura 17, se muestran los espectros IR de los catalizadores una vez carburados, donde se aprecian dos bandas ubicadas en 3475,5 y 3411,3  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los estiramientos de los grupos Ti-OH. Además, se observan dos picos ubicados a 614,1 y 474,9  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales pertenecen a las vibraciones Ti-O de la fase anatasa (40).

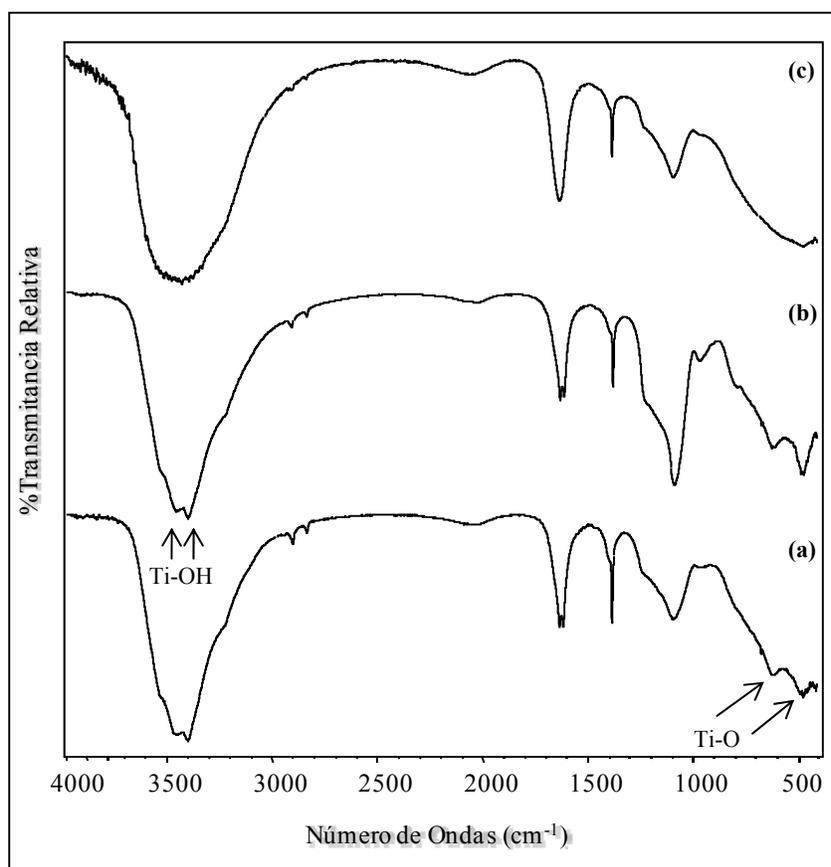


Figura 17. Espectros FT-IR de los catalizadores carburados, (a) 3-12% NiMoC/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (10%/90%), (b) 3-12% NiMoC/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (30%/70%) y (c) 3-12% NiMoC/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (50%/50%).

Las señales correspondientes a los carburos  $\text{Mo}_2\text{C}$  y  $\text{Ni}_3\text{C}$  detectados a través de DRX no aparecen en el IR medio, sino en el cercano, entre 200 y  $400\text{ cm}^{-1}$ . La ausencia de banda Mo-O a  $990\text{ cm}^{-1}$  confirma la formación del carburo, donde el oxígeno es removido por el carbono para la formación del  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

### 3.3 Análisis textural por los métodos de BET y BJH

Las medidas se llevaron a cabo con el propósito de obtener las isothermas de todos los soportes y catalizadores sintetizados, además de establecer el área superficial, el volumen y el diámetro de poros que estos presentaban.

En la Tabla 5, se muestran las áreas superficiales de cada una de las muestras preparadas, determinadas por el método de adsorción de gases propuesto por Brunauer-Emmet-Teller (BET), además de los valores de volumen y diámetro de poros determinados por la metodología de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Cuadro 5. Medidas texturales de los materiales preparados.

Tipo	Material	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diámetro de poro (Å)
Soportes	MCM-41	1027	0,99	38,46
	TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%)	856	0,81	38,03
	TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (30%/70%)	518	0,45	38,50
	TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%)	324	0,31	38,28
Catalizadores sin carburar	3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%)	576	0,57	39,79
	3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (30%/70%)	308	0,58	74,84
	3-12% NiMo/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%)	177	0,19	42,64
Catalizadores carburados	3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (10%/90%)	312	0,22	28,04
	3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (30%/70%)	212	0,30	56,78
	3-12% NiMoC/TiO <sub>2</sub> -MCM-41 (50%/50%)	153	0,17	43,41

En ésta se puede observar la elevada área superficial que presenta el material de partida MCM-41 puro de óxido de silicio, con un área de  $1027 \text{ m}^2/\text{g}$ , decreciendo de forma progresiva a medida que se incrementa la cantidad de titania en la matriz, demostrando que la incorporación de átomos de titanio, en forma de titania, en la estructura causa un deterioro de las características texturales del material mesoporoso de partida. Esto es debido a que el material MCM-41 presenta un mayor orden estructural con respecto a los soportes mixtos  $\text{TiO}_2$ -MCM-41, lo que permite una mayor adsorción de  $\text{N}_2$  en las paredes del poro, disminuyendo por el colapso parcial que sufre la estructura y al aumento de masa por unidad de área a través de la sustitución de silicio por titanio en la síntesis de los soportes mixtos. De igual forma, también se observan las disminuciones de las áreas superficiales de los soportes después de la impregnación de las sales de níquel y molibdeno. Una vez realizado la carburación de los catalizadores, las áreas superficiales continuaron reduciéndose. Entre los factores que generan la disminución de las áreas, se encuentran: la destrucción total de la estructura porosa debido a los continuos procesos acuosos y térmicos durante la síntesis, el aumento de masa por unidad de área producido por las impregnaciones del promotor y de la fase activa y el posible bloqueo de los poros debido a la migración de algunas de las fases metálicas hacia el interior de ellos.

En los soportes, se presenta una disminución del volumen de poro a medida que aumenta la cantidad de titania en el MCM-41, al impregnar los metales Ni y Mo, y también al carburar los catalizadores, pudiendo ser atribuido al taponamiento de los poros causado por estos metales y de esta manera aumenta el diámetro de poro. Esto es una de las fuentes de pérdida de actividad en los catalizadores, ya que los poros se encuentran obstruidos y no hay una buena difusión del sustrato en ellos. Además, otro factor que produce el aumento del diámetro de poro es la porosidad extra-estructural generada por el apilamiento de partículas, lo que quiere decir que los diámetros de poro obtenidos no sean los que precisamente presenta el material.

A continuación, se muestran las isothermas obtenidas para cada uno de los materiales sintetizados. En la Figura 18, se exhibe las isothermas de los soportes; el MCM-41 presenta una isoterma del tipo IV característica de los materiales mesoporosos, donde se observan tres etapas bien definidas. La primera etapa a presiones relativas bajas que es producto del llenado de poros muy pequeños (microporos). En la segunda etapa ocurre una condensación capilar, aproximadamente entre los 0,2 y 0,3; mientras que en la tercera etapa se origina la saturación de los mesoporos producto de la formación de capas. Para las isothermas de los soportes mixtos se mantiene la naturaleza mesoporosa del material de partida, siendo la isoterma del soporte mixto con 10% de  $\text{TiO}_2$  el más parecido al MCM-41, debido a que es el soporte mixto con menor masa de  $\text{TiO}_2$ , por lo que la textura del material de partida no se ve tan afectada.

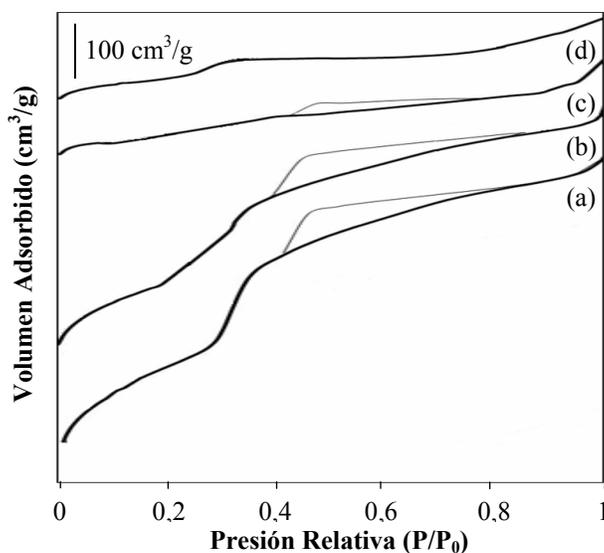


Figura 18. Isothermas de adsorción de los soportes sintetizados, (a) MCM-41, (b)  $\text{TiO}_2$ -MCM-41 (10%/90%), (c)  $\text{TiO}_2$ -MCM-41 (30%/70%) y (d)  $\text{TiO}_2$ -MCM-41 (50%/50%).

En la Figura 19, se visualiza las isothermas de los catalizadores sin carburar, donde se muestran isothermas de tipo IV, indicando retención del carácter mesoporoso de los sólidos luego de impregnarlos. Se observa condensación capilar a presiones relativas bajas. La inflexión a presiones relativas altas revela mesoporosidad extra-estructural.

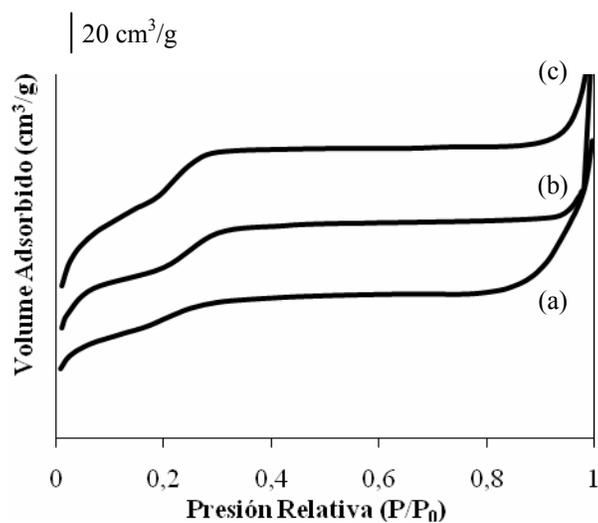


Figura 19. Isothermas de adsorción de los catalizadores sin carburar, (a) 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (10%/90%), (b) 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (30%/70%) y (c) 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (50%/50%).

Seguidamente, se presentan las isothermas de los catalizadores carburados mostrados en la Figura 20.

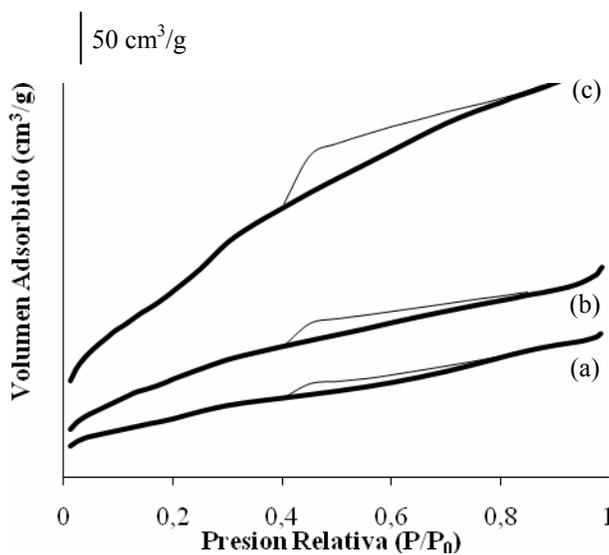


Figura 20. Isothermas de adsorción de los catalizadores carburados, (a) 3-12% NiMoC/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (10%/90%), (b) 3-12% NiMoC/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (30%/70%) y (c) 3-12% NiMoC/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (50%/50%).

Estas muestran isothermas del tipo IV, un poco deformadas, producto del desgaste de la estructura mesoporosa como consecuencia del tratamiento térmico al carburar los catalizadores, evidenciándose una leve condensación capilar, debido a la destrucción de la estructura porosa y al taponamiento de la misma. Además, viéndose afectada por la porosidad extra-estructural del apilamiento de partículas, ocasionando histéresis de tipo B a presiones relativas altas.

### 3.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

A través de esta técnica se pudo observar la morfología interna de las muestras en estudio mediante la señal en campo claro, con una resolución de 20 Å, operado a 100 keV.

#### 3.4.1 Imágenes por MET de los soportes sintetizados

En la Figura 21, se muestra la micrografía del material MCM-41 puro de óxido de silicio. En esta se puede apreciar la porosidad del material en las zonas claras de la imagen señaladas por las flechas. Se visualizan formas circulares que pueden apreciarse en los diferentes tonos de grises.



Figura 21. Micrografía del material MCM-41 puro de óxido de silicio.

Por el bajo voltaje de aceleración (100 keV) y resolución del equipo no se puede detallar el ordenamiento estructural y la compactación de los poros característicos del MCM-41, la cual presenta un arreglo hexagonal de poros. Sin embargo, por DRX se observó que el MCM-41 sintetizado presentó la estructura ordenada esperada.

En la Figura 22, se observan las micrografías de los soportes una vez incorporado  $\text{TiO}_2$  en el material de partida. En ambas micrografías se puede apreciar una menor disposición estructural, perdiéndose las formaciones circulares obtenidas inicialmente del material MCM-41 puro de óxido de silicio, lo que puede ser adjudicado a la titania incorporada. Esta menor disposición se hace más evidente a medida que aumenta el porcentaje de  $\text{TiO}_2$  en el soporte, observado en la Figura 22(b). Ambas micrografías siguen mostrando porosidad en las zonas claras señaladas por las flechas.

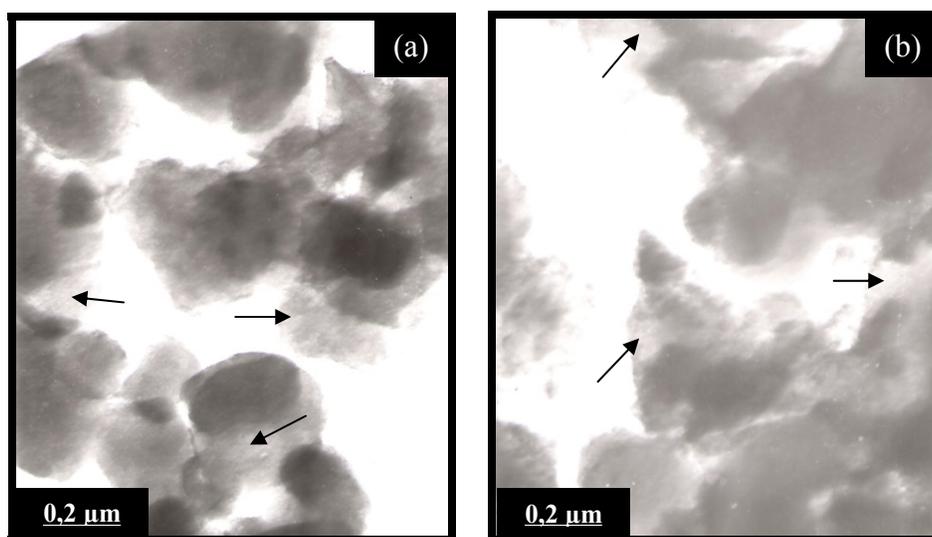


Figura 22. Micrografías de los soportes sintetizados (a)  $\text{TiO}_2$ -MCM-41 (10%/90%) y (b)  $\text{TiO}_2$ -MCM-41 (50%/50%).

### **Imágenes por MET de los catalizadores sin carburar**

Una vez impregnados los metales Mo y Ni en cada uno de los soportes  $\text{TiO}_2$ -MCM-41, fueron analizados de la misma manera que en el caso anterior.

En la Figura 23, se muestran las micrografías correspondientes a los catalizadores sin carburar, en donde no es posible establecer cuales zonas corresponden a las fases oxídicas  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{NiMoO}_4$ , identificadas a través de DRX. Sin embargo, se presume que estas fases pueden corresponder a las zonas más oscuras de las imágenes.

En la Figura 23(a), se observa que las partículas se encuentran más aglomeradas, a diferencia de la Figura 23(b) en la cual las partículas se encuentran más separadas, posiblemente por los tratamientos térmicos a los cuales son sometidos.

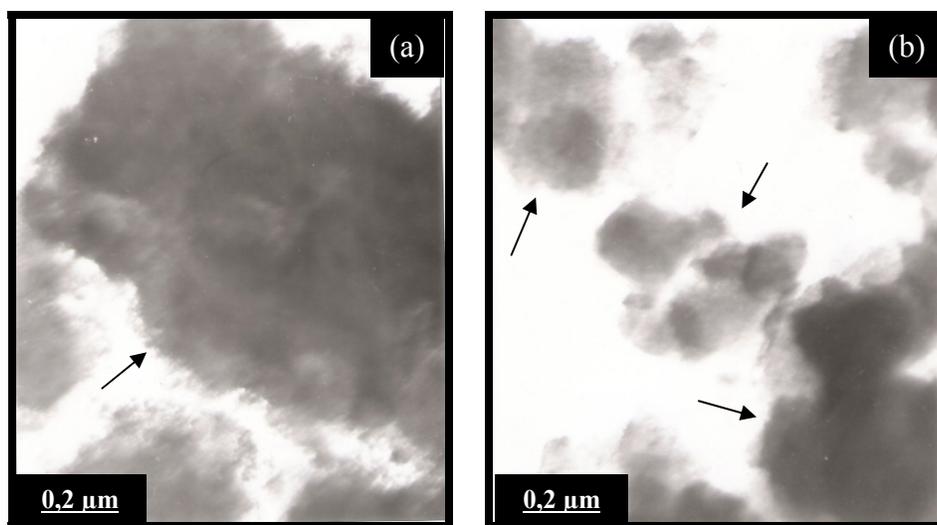


Figura 23. Micrografías de los catalizadores sin carburar, (a) 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (10%/90%) y (b) 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (50%/50%).

### **Imágenes por MET de los catalizadores carburados**

Para el caso de los catalizadores carburados, mostrado en la Figura 24, no se observa porosidad, debido al colapso de la estructura mesoporosa del material. Se puede presumir que los carburos identificados a través de DRX en el catalizador con menor cantidad de titanía corresponden a los pequeños agregados oscuros de la Figura 24(a), los cuales no son apreciados en la Figura 24(b), viéndose esta imagen más homogénea.

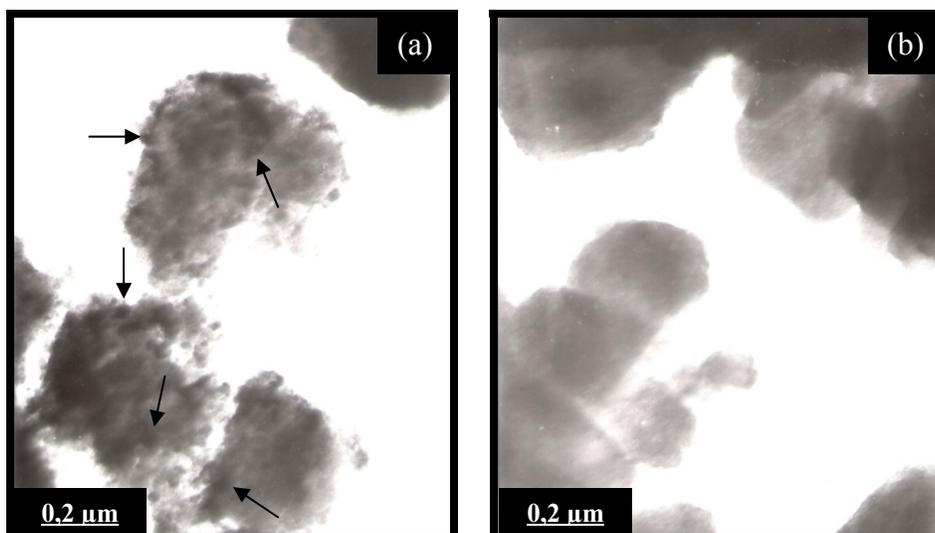


Figura 24. Micrografías de los catalizadores carburados, (a) 3-12% NiMoC/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (10%/90%) y (b) 3-12% NiMoC/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (50%/50%).

### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

A través de esta técnica se pudo observar la morfología externa de los materiales sintetizados, suministrando información acerca del tamaño y homogeneidad de las partículas. Este análisis se realizó con un microscopio electrónico de barrido acoplado con un sistema de EDX, empleando un voltaje de aceleración de 15 keV y un aumento de 25  $\mu\text{m}$ .

#### 3.5.1 Imágenes por MEB de los soportes sintetizados

En la Figura 25, se presenta la micrografía por MEB del material de partida MCM-41, para la cual se visualiza una superficie relativamente homogénea, sin presencia de partículas, comprobando la alta área superficial obtenida para este material. También es visible la porosidad que este material presenta en su superficie.

Una vez incorporado TiO<sub>2</sub> en el MCM-41, se observa en la Figura 26 partículas presentes en la superficie, que se hacen un poco más grandes al aumentar la cantidad de titanio en el material de partida, haciéndose menos visible la porosidad que inicialmente

se obtuvo. Lo que comprueba la disminución gradual del área del material de partida MCM-41.

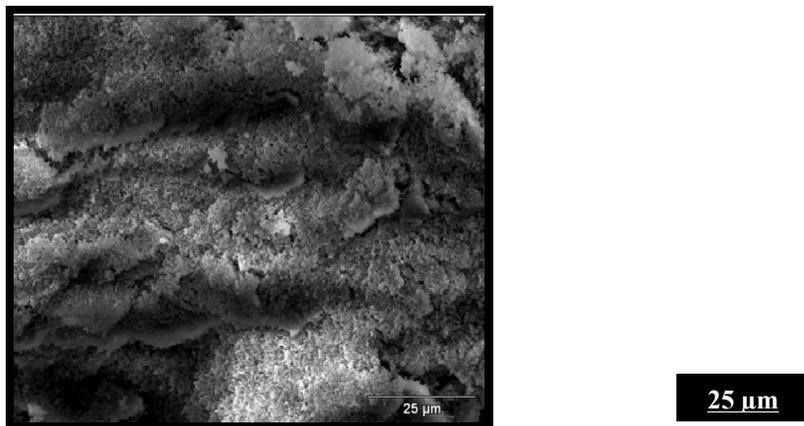


Figura 25. Micrografía por MEB del material MCM-41.

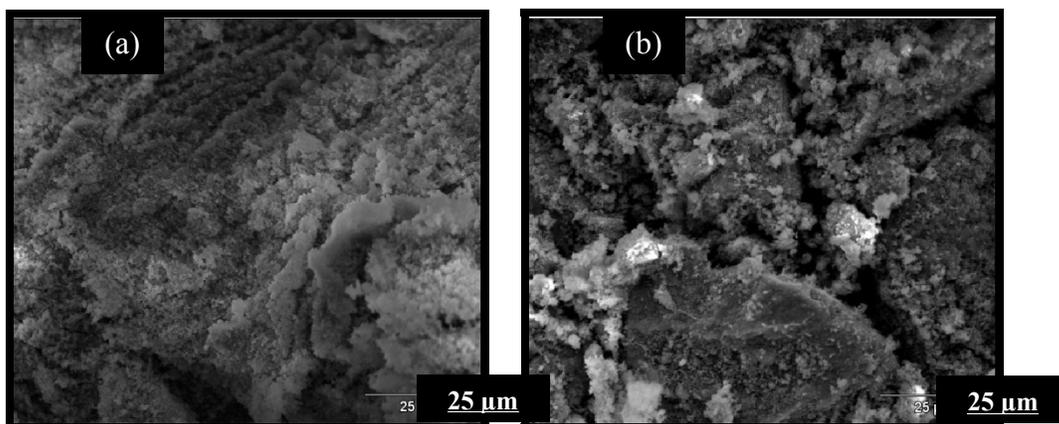


Figura 26. Micrografías por MEB de los soportes (a) TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (10%/90%) y (b) TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (50%/50%).

### Imágenes por MEB de los catalizadores sin carburar

La impregnación de los metales Mo y Ni en los soportes ocasionó un aglomeramiento de partículas, esto mostrado en la Figura 27. Dichas partículas presentan formas diferentes, lo cual hace difícil distinguir algún tipo de estructura.

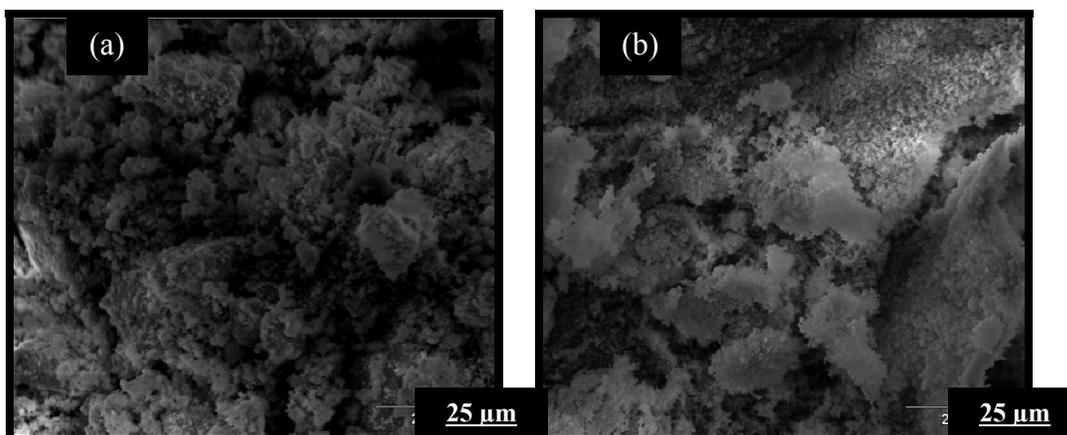


Figura 27. Micrografías por MEB de los catalizadores sin carburar (a) 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (10%/90%) y (b) 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (50%/50%).

#### Imágenes por MEB de los catalizadores carburados

En la Figura 28, se muestran las micrografías por MEB de los catalizadores carburados, en este punto se nota el gran aumento de las partículas presentes en la superficie de los catalizadores, lo que comprueba la pérdida de área superficial obtenida en los análisis texturales, encontrándose las partículas aglomeradas unas con otras. Es de recordar que, una elevada temperatura ocasiona un aumento del tamaño de partículas activas lo que a su vez genera una disminución del área activa expuesta.

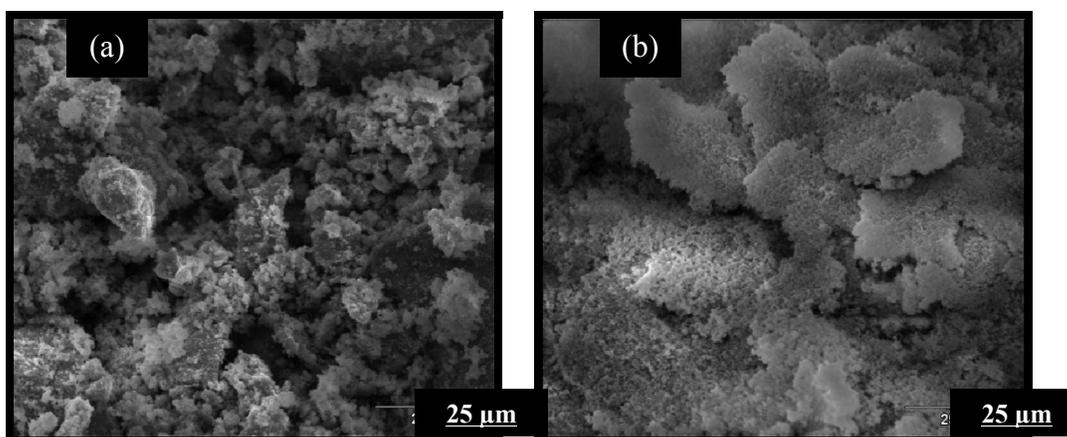


Figura 28. Micrografías por MEB de los catalizadores carburados (a) 3-12% NiMoC/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (10%/90%) y (b) 3-12% NiMoC/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (50%/50%).

### 3.6 Evaluación en hidrodesulfuración (porcentaje de conversión de tiofeno)

Una vez caracterizado los catalizadores sintetizados, fueron evaluados en la reacción de HDS de tiofeno, ya que estos mostraron buenas características, las cuales son indispensables en este tipo de reacción. Para llevar a cabo la evaluación, se procedió a realizar un pretratamiento de reducción a los catalizadores para reducir los metales presentes y, posteriormente sulfuración, para de esta manera formar la fase responsable de la actividad catalítica, en este caso el  $\text{MoS}_2$ .

#### 3.6.1 Porcentaje de conversión de tiofeno de los catalizadores sin carburar

En la Figura 29, se muestran los porcentajes de conversión de tiofeno de los catalizadores sin carburar al inicio y al final de la reacción. Claramente se puede establecer que el catalizador con mayor cantidad de titania, 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (50%/50%), presentó inicialmente un mayor porcentaje de conversión de tiofeno (57,13).

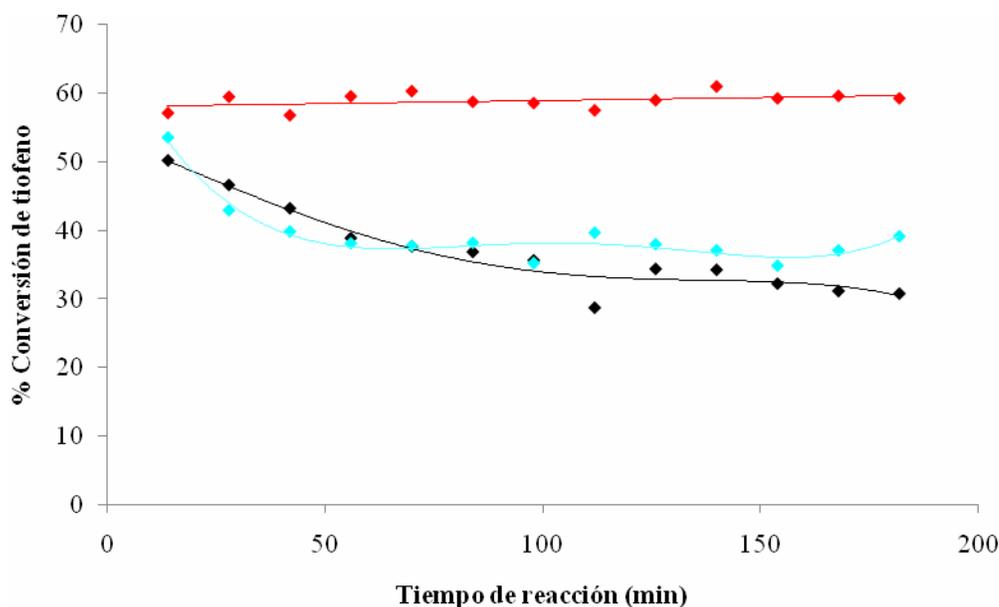


Figura 29. Conversiones de tiofeno de los catalizadores sin carburar, ◆ 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (10%/90%), ◆ 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (30%/70%) y ◆ 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (50%/50%).

Esto es debido a que la titanía actúa como promotor en la reacción, lo que fue comprobado al hacerse esta misma reacción bajo las mismas condiciones de temperatura, flujo y tiempo a los soportes preparados, donde el soporte de  $\text{TiO}_2$ -MCM-41 (50%/50%) presentó un porcentaje de conversión de 9,19; mientras que los soportes con menores proporciones de titanía no presentaron actividad catalítica. Lo que sugiere un arrastre electrónico del titanio, mayor titanio podría promover interacciones más fuertes con los metales impregnados.

Es importante acotar, que mediante DRX se detectaron las especies  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiMoO}_4$  y  $\text{NiO}$  en el catalizador 3-12%  $\text{NiMo}/\text{TiO}_2$ -MCM-41 (10%/90%), las cuales podrían ser las causantes de la baja conversión que presentó este catalizador (50,28) en comparación al catalizador con mayor cantidad de titanía, generando especies sulfuradas menos activas.

Es visible la poca desactivación que presentaron estos catalizadores a medida que transcurría el tiempo, siendo muy estables para la reacción de hidrodesulfuración, sobre todo el catalizador 3-12%  $\text{NiMo}/\text{TiO}_2$ -MCM-41 (50%/50%).

### **3.6.2 Porcentaje de conversión de tiofeno de los catalizadores carburados**

En cuanto a los catalizadores carburados, estos presentaron porcentajes de conversión más bajos que sus catalizadores sin carburar. En esta oportunidad, el catalizador carburado 3-12%  $\text{NiMoC}/\text{TiO}_2$ -MCM-41 (10%/90%) fue el que inicialmente presentó mayor porcentaje de conversión (46,11), mientras que el catalizador carburado 3-12%  $\text{NiMoC}/\text{TiO}_2$ -MCM-41 (50%/50%) fue el de menor porcentaje de conversión de tiofeno (36,16), pudiéndose observar en la Figura 30. Estos resultados pueden ser atribuidos al taponamiento de los poros producto de la gran cantidad de masa encontrada en los soportes, lo que impide la difusión del sustrato (los gases de tiofeno), además la elevada temperatura empleada para la carburación pudo generar destrucción de los materiales, ya antes visto a través de los análisis texturales, donde el catalizador carburado con mayor

cantidad de titanía era el más afectado por los procesos térmicos y acuosos llevados a cabo durante toda la síntesis.

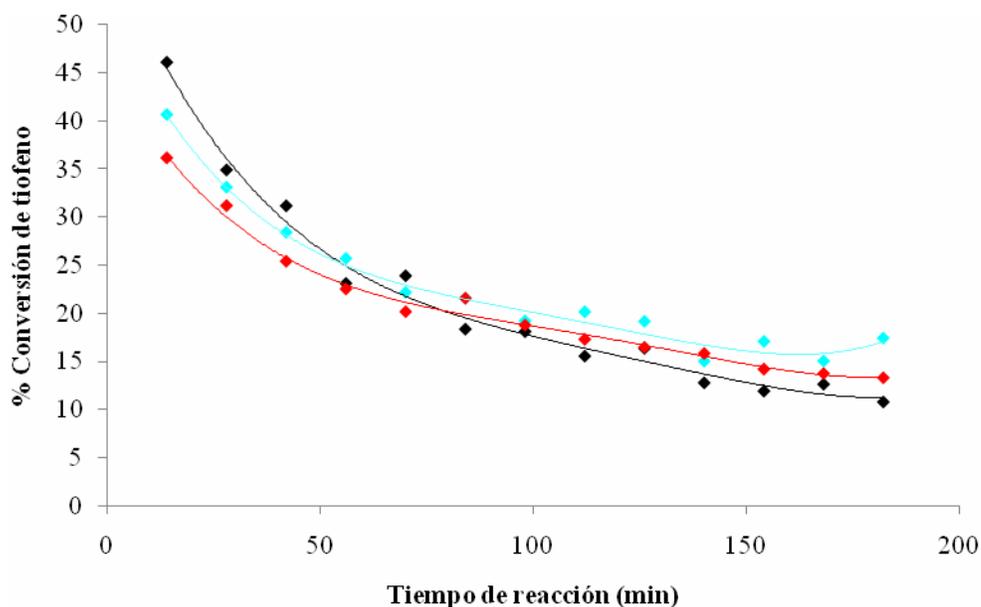


Figura 30. Conversiones de tiofeno de los catalizadores carburados, ◆ 3-12% NiMoC/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (10%/90%), ◆ 3-12% NiMoC/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (30%/70%) y ◆ 3-12% NiMoC/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (50%/50%).

Es de recordar que mediante DRX se detectaron las fases Mo<sub>2</sub>C y Ni<sub>3</sub>C en el catalizador carburado con menor cantidad de TiO<sub>2</sub>, por lo que estas especies pueden también ser las causantes de la alta conversión de tiofeno que presentó este catalizador en comparación al catalizador carburado con mayor cantidad de titanía, generando especies sulfuradas más activas al inicio de la reacción.

Sin embargo, el catalizador carburado 3-12% NiMoC/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (30%/70%), fue el más estable para la reacción de hidrodesulfuración a medida que transcurría el tiempo de la reacción, presentando menor desactivación. Es importante resaltar, que una de las razones por las cuales se desactiva un catalizador es por la formación de coque, introduciéndose en los poros del catalizador, disminuyendo de esta forma la cantidad de sitios activos del catalizador.

Queda en evidencia que los catalizadores sin carburar mostraron mayor actividad catalítica que sus carburos. La bibliografía (3), también presenta resultados similares en cuanto a actividad catalítica, donde los catalizadores oxídicos de NiMo soportados sobre carbón activado exhiben conversiones mayores que sus correspondientes carburos. Asignando este resultado a la fragilidad de un compuesto mixto detectado, el heteropolimolibdato de Ni de fórmula  $(\text{NH}_4)_4(\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Esta fase se reduce a temperaturas inferiores, por lo cual al someter carburación es posible que ocurra su descomposición para formar los óxidos de Mo y Ni separados, de los que se generarían los correspondientes carburos y/o sulfuros individuales poco activos. Los cuales se detectaron en la muestra carburada a partir de los datos de DRX, mostrando la presencia de las fases NiC y Mo<sub>2</sub>C.

### **3.6.3 Porcentaje de conversión de tiofeno del catalizador comercial AERO-3A**

Establecido que los catalizadores sin carburar presentaron mayores porcentajes de conversión de tiofeno, se decidió llevar a cabo la reacción de HDS a un catalizador comercial de nombre AERO-3A (5-15% NiMo). La reacción se realizó como industrialmente se lleva a cabo, solamente con pretratamiento de sulfuración, ya que la idea era comparar el tratamiento industrial con el realizado en este trabajo de investigación.

En la Figura 31, se observa que el catalizador comercial presentó un porcentaje de conversión inicial más elevado (60,04) que los catalizadores sin carburar. Solamente el pretratamiento de sulfuración para este catalizador comercial crea especies mucho más activos, promoviendo la reacción de HDS y eliminando de forma más eficaz el heteroátomo de azufre de la molécula de tiofeno. Aquí se puede ver cómo sin necesidad de soporte es posible crear catalizadores muy activos, solamente con fases activas como Mo y promotores como Ni. Sin embargo, hay que resaltar que el catalizador con mayor cantidad de titania presentó mayores porcentajes de conversión de tiofeno a medida que transcurrió el tiempo de reacción, es decir sufrió menos desactivación, lo que sugiere que el material es más resistente al envenenamiento en comparación al catalizador

comercial, y que el pretratamiento de reducción y sulfuración utilizado en este trabajo para los catalizadores sin carburar resulta ser muy eficaz.

Es evidente que el catalizador comercial AERO-3A es estable para este tipo de reacción, debido a que no se desactivó durante el tiempo de reacción, comprobándose su eficiencia, por lo que se entiende su uso en la industria petrolera.

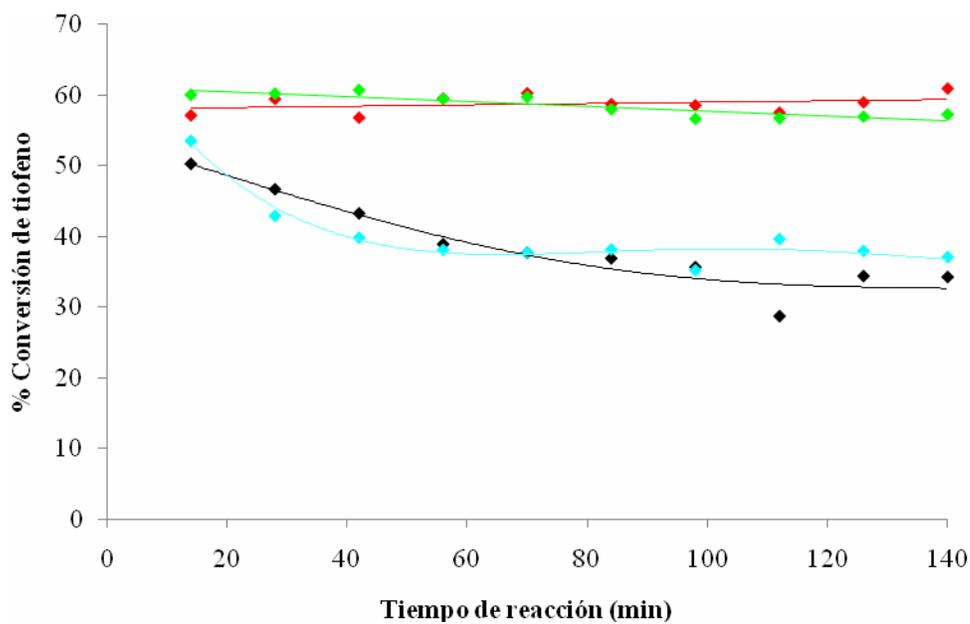


Figura 31. Conversiones de tiofeno de los catalizadores sin carburar, ◆ 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (10%/90%), ◆ 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (30%/70%), ◆ 3-12% NiMo/TiO<sub>2</sub>-MCM-41 (50%/50%) y catalizador comercial ◆ AERO-3A.

## CONCLUSIONES

El patrón de DRX del material de partida MCM-41, mostró las cuatro reflexiones características de la estructura hexagonal que éste presenta.

Mediante DRX se comprobó la formación de la fase anatasa a medida que aumentaba la cantidad de  $\text{TiO}_2$  en los soportes mixtos  $\text{TiO}_2$ -MCM-41, con la disminución de las reflexiones del MCM-41.

La impregnación de los metales Mo y Ni en los soportes originó la formación de las fases cristalinas de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiMoO}_4$  y  $\text{NiO}$ , los cuales desaparecieron después de la carburación de los catalizadores, encontrándose las fases  $\text{Mo}_2\text{C}$  y  $\text{Ni}_3\text{C}$ .

El MCM-41 presentó un área superficial de  $1027 \text{ m}^2/\text{g}$ , la cual disminuyó considerablemente a medida que se impregnaban los metales y se carburaban los materiales.

A través de los análisis de FT-IR se evidenció, sobretodo, en el rango de frecuencia de  $1000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , las diversas vibraciones y estiramientos de los enlaces de Ti-O, Mo-O y Ni-O.

IR sugiere la presencia de los carburos, en especial del  $\text{Mo}_2\text{C}$ , por la ausencia de la banda Mo-O.

Las micrografías obtenidas por MET mostraron la porosidad del material MCM-41; sin embargo, no fue posible establecerse con seguridad la ubicación de las fases oxídicas y carburadas detectadas a través de DRX.

Las micrografías obtenidas a través de MEB lograron coincidir con los análisis texturales, en cuanto al incremento de partículas que ocasionaba la disminución del área superficial del material de partida.

Todos los catalizadores fueron activos, pero los catalizadores sin carburar presentaron mayor porcentaje de conversión de tiofeno que sus correspondientes carburos, siendo el catalizador con mayor cantidad de titania el más activo y más estable para la reacción de HDS, pudiéndose demostrar que el Ti también actúa como promotor.

A pesar de que el catalizador comercial AERO-3A inicialmente presentó un porcentaje de conversión de tiofeno mayor, el catalizador sin carburar con mayor cantidad de titania obtuvo mayores porcentajes de conversión de tiofeno a medida que transcurría el tiempo de reacción de HDS.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Martínez, A. E. 2000. Síntesis y caracterización de carburos de tungsteno, vanadio y molibdeno con interés catalítico. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumana.
2. Katzer, J.; Ramage, M. y Sapre, A. 2000. *Chemical engineering progress*. McGraw-Hill. New York.
3. Chirinos, J.; Maldonado, R.; Díaz, Y. y Brito, J. 2005. Evaluación de carburos de Mo, Co-Mo y Ni-Mo soportados sobre carbón activado para la hidrosulfuración de tiofeno. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la UCV*, 20: 55-60.
4. Puello, S. 2009. Carburos de Mo, Fe-Mo, Co-Mo y Ni-Mo soportados sobre carbón activado: actividades catalíticas de hidrosulfuración y naturaleza del sitio activo. Tesis Doctoral en Química. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
5. Corma, A. 1997. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.*, 97: 2373-2419.
6. Gates, B.; Katzer, J. y Shuit, G. 1979. *Chemistry of catalytic processes*. McGraw-Hill. New York.
7. Shriver, D. y Atkins, P. 1999. *Inorganic chemistry*. Third edition. Oxford University Press. New York.
8. Glasstone, B. 1961. *Tratado de química física*. Cuarta edición. Madrid.
9. Blanco, J. y Limarte, R. 1989. *Catálisis*. Tercera edición. Editoriales Trillas. México.
10. Carvajal, M. 2003. Efecto de la carburación y nitración de un catalizador 3-15% NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrosulfuración de tiofeno. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
11. Méndez, F. 2006. Estudio de catalizadores activos para hidrosulfuración con molibdeno como fase activa y promovidos con níquel soportados sobre silicatos y aluminosilicatos del tipo MCM-41. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
12. Barberii, E. 2001. *El pozo ilustrado*. Fondo Editorial del Centro Internacional de Educación y Desarrollo (FONCIED). Caracas.

13. Hernández, Z. 1976. Caracterización química de crudos pesados en Venezuela. Trabajo de Pregrado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
14. Novoa, M. 1976. Caracterización química de macrociclos en crudos venezolanos. Trabajo de Pregrado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
15. Furimsky, E. 2003. Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *Appl. Cat. A: General*, 240: 1–28.
16. Salazar, D. y Vázquez, R. 2005. Optimización de hidrotreatmento para la carga a desintegración catalítica fluidizada mediante simulación. *Revista del Centro de Investigación. Universidad La Salle*, 6: 5-10.
17. Salazar, A. 1982. Caracterización de catalizadores de hidrotreatmento. Estudio de acidez. Trabajo de Postgrado, M.Sc. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
18. Rodríguez, R.; Brito, J.; Albornoz, A.; Labadi, M.; Pfaff, C.; Marrero, S.; Moronta, D. y Betancourt, P. 2004. Comparison of vanadium carbide and nitride catalysts for hydrotreating. *Cat. Commun.*, 5: 79–82.
19. Magarelli, M.; Rodríguez, P. y Scout, C. 2000. Síntesis y caracterización de sulfuros ternarios. 1<sup>er</sup> taller venezolano de hidroprocesamiento de crudos y destilados.
20. Startsev, A. 1995. The mechanism of HDS catalysis. *Cat. Rev. Sci.*, 37: 3-27.
21. Pinzón, M.; Centeno, A. y Giraldo, S. 2000. Nuevos catalizadores para la eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo. Universidad Nacional de Santander, Bucaramanga, Colombia.
22. PDVSA. 2006. “Aspectos Tecnológicos Plan Siembra Petrolera Refinación 2006-2012”. [http://www.pdvsa.com/siembra\\_refinacion\\_internet/pdf/copia\\_de\\_aspectos\\_tecnologicos.pdf](http://www.pdvsa.com/siembra_refinacion_internet/pdf/copia_de_aspectos_tecnologicos.pdf) (13/07/2010).
23. Del Toro, R. 2004. Síntesis y caracterización de catalizadores de molibdeno de hierro soportados sobre carbón activado para la hidrodeshulfuración de tiofeno. Trabajo de Pregrado. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Cartagena, Cartagena de Indias.
24. Ramos, B. 1998. Estudio de las propiedades de tiorresistencia de catalizadores de hidrogenación profunda de aromáticos. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

25. Schacht, P.; Noreña-Franco, L.; Ancheyta, J.; Ramírez, S.; Hernández-Pérez, I. y Gracia, L. 2004. Characterization of hydrothermally treated MCM-41 and Ti-MCM-41 molecular sieves. *Cat. Today*, 98: 115-121.
26. Gonzales, C. y Posada, D. 1999. Efecto del hierro como promotor en los catalizadores derivados de complejos tipo tiomolibdatos para procesos de hidrodesulfuración. Trabajo de Pregrado. Unexpo. Venezuela.
27. Furimsky, E. y Massoth, F. 1999. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Cat. Today*, 52: 381-495.
28. Torres, L. 2003. Efecto de las condiciones de síntesis de tamices moleculares tipo Al-MCM-41 sobre sus propiedades texturales y morfología. Trabajo de Pregrado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
29. Levine, I. 1991. *Fisicoquímica*. Tomo II. Cuarta edición. McGraw Hill, Bogotá.
30. Fuentes, G. 1998. *1<sup>er</sup> curso iberoamericano sobre tamices moleculares*. Caracas, Venezuela.
31. Mokaya, R. 2002. *Mesoporous materials, synthesis and properties*. Third edition. Academic Press. Londres.
32. Beck, J. S; Vartuli, J. C. y Roth, W. J. 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Nature*, 359: 710.
33. Weast, R.; Astle, M. y Beyer, W. 1986. *Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*. 67th edition. Boca Raton, FL.
34. Blasco, T.; Corma, A.; Navarro, M. y Pérez-Pariente, J. 1995. Synthesis characterization, and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures. *J. Cat.*, 156: 65-74.
35. Maschmeyer, T.; Rey, F.; Sankar, G. y Thomas, J. 1995. Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica. *Nature*, 378: 159-162.
36. Tanev, P.; Chibwe, M. y Pinnavaia, T. 1994. Titanium containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Nature*, 368: 321-323.
37. Tanaka, Y.; Takeuchi, T.; Lovesey, S.; Knight, K.; Chainani, A.; Takata, Y.; Oura, M.; Senba, Y.; Ohashi, H. y Shin, S. 2008. Right handed or left handed? Forbidden x-ray diffraction reveals chirality. *Phy. Rev. Let.*, 100: 145502.

38. "Molecule of the Month" <<http://www.chm.bris.ac.uk/motm/mcm41/mcm41.htm>> (13/07/2010).
39. Schacht, P.; Noreña-Franco, L.; Ancheyta, J.; Ramírez, S.; Hernández-Pérez, I. y Gracia, L. 2004. Characterization of hydrothermally treated MCM-41 and Ti-MCM-41 molecular sieves. *Cat. Today*, 98: 115-121.
40. Uzcátegui, D. 2008. Síntesis y caracterización de carburos metálicos sobre carbón activado. Tesis Doctoral. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
41. "Crystal Structure – [www.geocities.jp](http://www.geocities.jp)" <[http://www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/structure6.html](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html)> (13/07/2010).
42. He, J.; Xu, W.; Evans, D. G.; Duan, X. y Li, C. 2001. Role of pore size and surface properties of Ti-MCM41 catalysts in the hydroxylation of aromatics in the liquid phase. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45: 581-586.
43. Laha, S. C. y Kumar, R. 2002. Promoter-induced synthesis of MCM-41 type mesoporous materials including Ti- and V-MCM-41 and their catalytic properties in oxidation reactions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 53: 163-177.
44. Corma, A.; Domine, M.; Gaona, J. A.; Jordá, J. L.; Navarro, M. T.; Rey, F.; Pérez-Pariente, J.; Tsuji, J.; McCulloch, B. y Nemeth, M. T. 1998. Strategies to improve the epoxidation activity and selectivity of Ti-MCM-41. *Chem. Commun.*, 2211-2212.
45. Blasco, T.; Corma, A.; Navarro, M. T. y Pérez-Pariente, J. 1995. Synthesis, characterization and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures. *J. Cat.*, 156: 65-74.
46. Berlini, C.; Ferraris, G.; Guidotti, M.; Moretti G.; Psaro, R. y Ravasio, N. 2001. A comparison between [Ti]-MCM-41 and amorphous mesoporous silica-titania as catalysts for the epoxidation of bulky unsaturated alcohols. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45: 595-602.
47. Klimova, T.; Rodríguez, E.; Martínez, M. y Ramírez, J. 2001. Synthesis and characterization of hydrotreating Mo catalysts supported on titania modified MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45: 357-365.
48. Klimova-Berestneva, T.; Martínez-Rosales, J. y Ramírez-Solís, J. 2002. Efecto del método de remoción del surfactante en la textura de Ti(R)-MCM-41. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 1: 105-110

49. Ramírez, J.; Ruíz, L.; Cedeño, L.; Harle, V.; Vrinat, M. y Breysse, M. 1993. Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts. *Appl. Cat.*, 93: 163-180.
50. Olguin, E.; Vrinat, M.; Cedeño, L.; Ramírez, J.; Borque, M. y López-Agudo, A. 1997. The use of  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  binary oxides as supports for Mo-based catalysts in hydrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene. *Appl. Cat.*, 165: 1-13.
51. Chunlei, W.; Xiang, L. y Anjie, W. 2010. Effect of  $\text{TiO}_2$  on hydrodesulfurization performance of Ni-Mo/MCM-41. *Journal Of Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 26: 171-176.
52. Grange, P. 1980. Catalytic hydrodesulfurization. *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 21: 135-181.
53. Chianelli, R. 1984. Fundamental studies of transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysts. *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 26: 361-393
54. Laine, J.; Pratt, K. y Trimm, D. 1979. The effect of composition and pretreatment on the Activity of nickel-molybdenum based hydrodesulfurization catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.*, 18: 329-332.
55. Flores, Z. 2002. Estudio de catalizadores con base en molibdeno promovidos con cobalto soportados en tamices moleculares mesoporosos y su aplicación en la hidrosulfuración de tiofeno. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
56. Brito, J.; Ilija, M. y Hernández, P. 1995. Thermal and reductive decomposition of ammonium thiomolybdates. *Thermochimica Acta*, 256: 325-338.
57. Barbosa, A. 1993. Caracterización fisicoquímica y ensayos catalíticos de los molibdatos de níquel, hierro y cobalto en la hidrosulfuración de tiofeno. Trabajo de Postgrado, M.Sc. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
58. Ruete, F. 1997. Modelaje de agregados metálicos. Curso Metropolitano de Catálisis Metálica. Laboratorio de Química Computacional, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
59. Furimsky, E. 1980. Role of  $\text{MoS}_2$  and  $\text{WS}_2$  in hydrodesulfurization. *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 22: 371-400.
60. Vivenes, A. 2004. Síntesis y caracterización de carburos y nitruros bimetalicos de niobio-molibdeno. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
61. Frad, W. 1968. Metal carbides. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem*, 11: 153-247.

62. Viñes, F. 2008. Estudio de la estructura y reactividad de superficies y nanopartículas de carburos de metales de transición. Trabajo Doctoral. Departamento de Química Física, Universidad de Barcelona, España.
63. Cotton, F. y Wilkinson, G. 1980. *Química Inorgánica Avanzada*. Editorial Limusa, México.
64. Kosolapova, T. 1971. *Carbides. Properties, production, and applications*. Apalenum Press. New York-London.
65. Chen, J. 1996. Carbide and nitride overlayers on early transition metal surfaces: preparation, characterization, and reactivities. *Chem. Rev.*, 96: 1477-1498.
66. Toth, L. 1971. *Transition metal carbides and nitrides*. Academic Press. New York.
67. Oyama, S.T. Preparation and catalytic properties of transition-metal carbides and nitrides. *Cat. Today*, 15: 179-200.
68. Samsonov, G. 1956. Izv. Sektora Fiz.-Khim. Analiza, Akad. Nauk SSSR.
69. TextosCientificos.com. 2006. “El enlace iónico”.  
⟨<http://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/enlace-ionico>⟩ (13/07/2010).
70. E. K. 1967. *The refractory carbides*. Academic Press, New York.
71. Oyama, S. 1992. Crystal structure and chemical reactivity of transition metal carbides and nitrides. *J. Solid State Chem.*, 96: 442-445.
72. Chianelli, R.; Berhault, G.; Raybaud, P.; Kaszteland, J.; Hafner, J. y Toulhoat, H. 2002. Periodic trends in hydrodesulfurization: in support of the Sabatier principle. *Appl. Cat. A: Gen*, 227: 83-96.
73. Puello, S. y Brito, J. 2010. Effect of the activation process on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon-supported bimetallic carbides. *Cat. Today*, 149: 316–320.
74. Prin, J. y Bastardo, E. 2008. Caracterización de un material mesoporoso MCM-41 por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y microscopía electrónica de transmisión. XIII Congreso Venezolano de Microscopía y Microanálisis. Cumaná.

75. Ríos, L.; Restrepo, G.; Marín, J.; Franco, A. y Hölderich, W. 2005. Determinación de propiedades texturales y químicas de materiales Ti-SiO<sub>2</sub> cristalinos. *Revista Colombiana de Física*, 37: 71-73.

## APÉNDICES

**(Apéndice) 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> )	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
Vidrios de reloj	Helio (He)	(HDTABr)
Cilindros graduados	Argón (Ar)	Hidróxido de tetrametilamonio
Agitadores de vidrio y magnéticos	Aire	(TMAOH)
Beakers	Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	Hidróxido de sodio (NaOH)
Kitasatos		Sílice
Embudos		Isopropóxido de titanio (Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> ), 97%)
Espátulas		Etanol
Papel de filtro		(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, 95%, 98%)
Termómetros		Isopropanol
Cocinillas		(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH, 95%)
Matraces Erlenmeyer		Nitrato de níquel hexahidratado
Papel de pH		(Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)
Crisoles		Heptamolibdato de amonio tetrahidratado
		((NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O )
		Tiofeno
		(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S, 99,9%)
		Disulfuro de carbono (CS <sub>2</sub> )

**(Apéndice) B.** Cantidades del soporte, del isopropóxido de titanio y de las sales necesarias para la síntesis de los catalizadores soportados.

<b>Catalizador</b>	<b>Masa del soporte (g)</b>	<b>Volumen de Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> (ml)</b>	<b>Masa de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (g)</b>	<b>Masa de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (g)</b>
3-12-10% NiMoTi/MCM-41	3	1,64	0,75	0,5213
3-12-30% NiMoTi/MCM-41	3	6,30	0,75	0,4960
3-12-50% NiMoTi/MCM-	3	14,71	0,75	0,4851

(Apéndice) C. Imagen de la hoja de cálculo empleada en los cálculos de porcentaje de conversión de tiofeno.

HOJA DE CÁLCULO PARA CATALIZADORES		DATOS DE LA CORRIENTE CATALÍTICA				RESULTADOS				
LABORATORIO DE FÍSICOQUÍMICA DE SUPERFICIES LAB 59.		TIEMPO (min)	Fración de Tiofeno	Area de Tiofeno Nb C	pies de Tiofeno No ConverT	%Conver	Conversion Mmol Th conv/g cat x min	Actividad		
		14	37,548	6,60056292	1,19E-05	57,1320185	0,57132018	0,19068002		
		28	34,963	6,14614577	1,1273E-05	59,4968149	0,59496815	0,19857261		
		42	37,915	6,66507785	1,2025E-05	56,7962814	0,56796281	0,18955948		
		56	34,884	6,13225836	1,1253E-05	59,5690853	0,59569085	0,19881381		
		70	34,052	5,98600108	1,1041E-05	60,3302113	0,60330211	0,20135409		
		84	35,754	6,28519566	1,1474E-05	58,7731964	0,58773196	0,1961575		
		98	35,963	6,32193577	1,1528E-05	58,5820001	0,58582	0,19551938		
		112	37,113	6,52409427	1,182E-05	57,529963	0,57529963	0,19200817		
		126	35,493	6,23831447	1,1408E-05	59,0119631	0,59011963	0,1969544		
		140	33,296	5,85310384	1,0849E-05	61,0218113	0,61021811	0,20366233		
		154	35,206	6,18886274	1,1335E-05	59,2745149	0,59274515	0,19783067		
		168	34,812	6,11960148	1,1235E-05	59,634952	0,59634952	0,19903364		
		182	35,203	6,18833537	1,1334E-05	59,2772594	0,59277259	0,19783983		
		<b>CONDICIONES DEL PROCESO</b> NOMBRE DEL CATALIZADOR 3-12%NiMo/50-50%TiO2-MCM-41								
		NOMENCLATURA DEL CATALIZADOR (SERIE) NOMBRE DEL MÉTODO UTILIZADO TEMPERATURA DEL PRETRATAMIENTO (°C) GAS DE PRETRATAMIENTO FLUJO DEL GAS PRETRATAMIENTO (ml/min) TEMPERATURA DE RX (°C) FLUJO Tiofeno/Hidrogeno (ml/min) PESO DEL CATALIZADOR (g) PESO MOLECULAR DEL CATALIZADOR (g/mol) SIMBOLO QUÍMICO DEL PRECURSOR PESO MOLECULAR DEL PRECURSOR (g/mol) RELACION ATÓMICA PRECURSOR/CATALIZADOR		default 300 CS2 100 400 100 0,25        						
<b>PROCESAMIENTO DE DATOS</b> CURVA DE CALIBRACION moles de Tiofeno=m(area reportada) + AREA TIOFENO INIC 1 MOLES INICIALES DE TIOFENO ATOMOS DE PRECURSOR		m= 1,45E-06 b= 2,37E-06 17,579 2,78E-05 1,4697E+21								
<b>COMENTARIOS</b>										

Tiempo de reaccion (min)	% Conversion de tiofeno
14	57,13
28	59,50
42	56,80
56	59,57
70	60,33
84	58,77
98	58,58
112	57,53
126	59,01
140	61,02
154	59,27
168	59,63
182	59,28

## **HOJA DE METADATOS**

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

<b>Título</b>	ESTUDIO DE CATALIZADORES NiMo CARBURADOS, SOPORTADOS SOBRE TiO <sub>2</sub> -MCM-41 Y SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN
<b>Subtítulo</b>	

### Autor(es)

<b>Apellidos y Nombres</b>	<b>Código CVLAC / e-mail</b>	
<b>Brito M.; José G.</b>	<b>CVLAC</b>	17.959.920
	<b>e-mail</b>	<i>josebritomaestre@gmail.com</i>
	<b>e-mail</b>	<i>aldarion810@hotmail.com</i>
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	

### Palabras o frases claves:

<b>Carburos</b>
<b>Catalizador</b>
<b>Hidrodesulfuración</b>

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso

## – 2/5

### Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

### Resumen (abstract):

Se sintetizaron catalizadores NiMo carburados, soportados sobre mezclas de TiO<sub>2</sub>-MCM-41, a diferentes cantidades de TiO<sub>2</sub>, los cuales fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Ni y Mo fueron impregnados en los soportes utilizando el método de impregnación incipiente sucesiva. Los catalizadores se sometieron a tratamiento de carburación aplicando un flujo de 100 ml/min de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> a una temperatura de 700°C durante 4 horas. El pretratamiento de la reacción de HDS consistió en hidrogenar y sulfurar los catalizadores por 2 horas a 300°C, mientras que la reacción se realizó a 400°C durante 3 horas. A través de DRX se identificaron las reflexiones características del MCM-41 y las reflexiones de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> en los soportes mixtos, además de las fases cristalinas MoO<sub>3</sub>, NiMoO<sub>4</sub> y NiO en los catalizadores sin carburar y las fases Mo<sub>2</sub>C y Ni<sub>3</sub>C en los catalizadores carburados, lográndose comprobar por FT-IR las diferentes vibraciones y estiramientos de todas las fases cristalinas detectadas. El análisis de textura mostró una isoterma tipo IV para el material de partida MCM-41, con una alta área superficial, y con retención de la estructura mesoporosa y disminución gradual del área al combinarlo con el TiO<sub>2</sub>, al impregnar las sales y al carburar los materiales. Por MET se visualizaron los poros del material de partida, mientras que por MEB se comprobó la disminución del área superficial por el crecimiento de partículas. Todos los catalizadores fueron activos para la reacción de HDS, siendo los catalizadores sin carburar los que presentaron mayores porcentajes de conversión de tiofeno, y de ellos, el que contenía mayor cantidad de TiO<sub>2</sub> fue el más activo, actuando el Ti como promotor en la reacción. El catalizador comercial AERO-3A, inicialmente, mostró un mayor porcentaje de conversión de tiofeno, pero a medida que transcurrió el tiempo de reacción, el catalizador sin carburar más activo presentó porcentajes de conversión mayores.

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

### Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail
<b>Bastardo G., Ernesto L.</b>	ROL CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC <b>10.460.755</b>
	e-mail <i>ernieluis@hotmail.com</i>
	e-mail
<b>González, Oscar</b>	ROL CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC
	e-mail
	e-mail
<b>Velazco, Euclides</b>	ROL CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC <b>9.975.901</b>
	e-mail <i>evelazco98@hotmail.com</i>
	e-mail

### Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2011	01	11

Lenguaje: spa

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

**Archivo(s):**

<b>Nombre de archivo</b>	<b>Tipo MIME</b>
<b>Tesis-britoj.doc</b>	<b>Aplication/Word</b>

**Alcance:**

**Espacial :** Nacional (Opcional)

**Temporal:** Temporal (Opcional)

**Título o Grado asociado con el trabajo:** Licenciado en Química

**Nivel Asociado con el Trabajo:** Licenciado

**Área de Estudio:** Química

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

UNIVERSIDAD DE ORIENTE

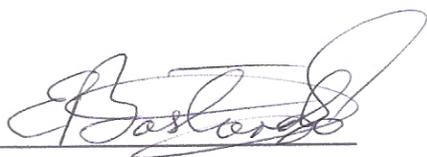
# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

## Derechos:

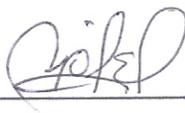
Yo, José Gregorio Brito Mestre autor de la presente tesis autorizo a la Universidad de Oriente para que publique mi trabajo de grado en su totalidad con fines investigación educativa, reservándome los derechos comerciales que esta en algún momento pudiese derivar.



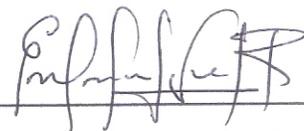
**José G. Brito M.  
AUTOR 1**



**Dr. Ernesto Bastardo G.  
TUTOR**



**Oscar González  
JURADO 1**



**Euclides Velazco  
JURADO 2**

## POR LA COMISIÓN DE TESIS:

