



**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD
MADERO**



**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACION**



**“HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO CON CATALIZADORES NiMo
SOPORTADOS CON MATERIALES MESOPOROSOS TIPO SBA MODIFICADOS
CON TITANIA”**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERIA QUIMICA**

PRESENTA

ING. JUAN VICENTE RUIZ HERNANDEZ

Directores de tesis:

**Dr. JOSE AARON MELO BANDA
Dr. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA**

FEBRERO 2011

"2011, Año del Turismo en México"



SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO



Cd. Madero, Tam., a 09 de Febrero de 2011.

OFICIO No.: U1.103/11
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. ING. JUAN VICENTE RUIZ HERNÁNDEZ
P R E S E N T E**

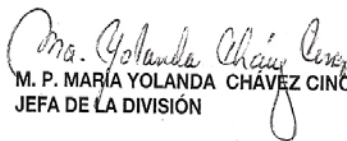
Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO CON CATALIZADORES DE NiMo SOPORTADOS CON MATERIALES MESOPOROSOS TIPO SBA MODIFICADOS CON TiO₂

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
"Por mi Patria y por mi Bien"


M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN

c.c.p.- Archivo

MYCHC 'REAC' 'aygc'



AGRADECIMIENTOS

Considerando las pocas personas que verdaderamente se han preocupado por mí, moral, física y académicamente iniciare por reconocer el esfuerzo de mis padres han puesto en que las metas de los tres se hagan realidad, sin ellos la conclusión de mi carrera hubiera sido solo un sueño

Quisiera agradecer a mi asesor, el Dr. José Aarón Melo Banda, por su apoyo y paciencia durante el transcurso del proyecto, al igual que el Dr. José Antonio De Los Reyes Heredia, así como a la Dra. Sara Núñez Correa por guiarme en el mundo de la catálisis y por haberme ayudado en los estudios e interpretación de mis resultados también al Dr. Julio que me ayudo a recordar el uso del cromatografía y del reactor.

A mi abuela y mis hermanos, que siempre han tratado de darme lo mejor, y que han estado conmigo, confiando en que lograría salir adelante. A mis amigos de la maestría y doctorado como: Jorge Cervantes, Hainan Castillo, Marcos Coronel, Juan Carlos (juampi), Juan José, barrón, ely, mateo, Karla, Fabi, Ester, carolina, Heriberto, shava y teniente, a quienes debo principalmente mi buen estado de ánimo durante estos últimos meses durante los cuales ellos muy probablemente hubiera padecido como yo he sufrido y vivido y disfrutado a lo largo de mi estancia en la maestría.

También a alguien especial para mí que me ha apoyado en este último año y que le agradezco mucho por ser muy paciente conmigo y gracias a esa persona me he sentido bien, también por hacerme olvidar de todo durante los momentos en los que conseguía escaparme de la escuela y por hacerme ver lo maravillosa que puede ser la vida si a ti cuando leas esto te darás cuenta que eres tu jejeje.

Agradezco también a la Dra. Nancy por prestarme equipo de laboratorio, al Dr. Alamilla por aportar sus conocimientos hacia mi tesis a la Dra. Rebeca, Dra. Adriana y a la Dra. Claudia por estar revisando mi tesis.

Por último, quisiera dar las gracias a mis compañeros que estuvieron haciendo prácticas conmigo como los son: Luis ángel (pee wee), barroncito, Martin, ely, Lucy, Brenda, perla, Alexis, Nayhelli y a gera que sin ellos mi trabajo de investigación no lo hubiera concluido y por todo el esfuerzo y tiempo invertidos en este trabajo y quienes a pesar de mi carácter, soportaron pacientemente mis comentarios y mi muy particular manera de hacerlos. Es a todas estas personas que estimo tanto, al igual que muchas otras que no he mencionado por falta de espacio y no de memoria, a quienes quisiera dedicar este trabajo.

“...todo conocimiento humano comienza por intuiciones se eleva a continuación a conceptos y concluye en ideas.”

Kant,E.

RESUMEN

El petróleo ha sido utilizado como la principal fuente de energía alrededor del mundo desde mediados del siglo XIX. Debido a la excesiva explotación de los recursos petrolíferos alrededor del mundo, las reservas probadas existentes han sufrido un drástico descenso en la última década. Análisis muestran que 23 de las 44 naciones productoras de petróleo en el mundo (99% de la producción global) ya pasaron por su punto de máxima producción en el año 2003. Esto ha provocado la necesidad de explorar nuevos yacimientos en aguas profundas; sin embargo, esa no ha sido la única solución al problema. Muchos centros de investigación en los últimos años han centrado su atención en el desarrollo de fuentes de energía alternas al petróleo. Con el enfoque creciente para reducir el contenido de sulfurados en los combustibles, el proceso de hidrotratamiento de destilados medios se hace cada día más importante en las refinerías. Existen diferentes tecnologías para la remoción de sulfurados, y una de las más usadas es el proceso donde se le agrega hidrógeno al combustible para su remoción. Estas tendencias son: la mejora de la actividad del catalizador, a través de la formulación de nuevos catalizadores; adaptación de la reacción y de las condiciones del proceso; diseño de nuevas configuraciones de reactores y desarrollo de nuevos procesos. Además los soportes y catalizadores sintetizados para probarlos en el HDS de DBT y del 4,6 DBT en el cual la actividad para DBT es muy buena ya que no existe un impedimento estérico como en el caso del 4,6 DMDBT por los 2 grupos metilo en la posición 4 y 5 en los anillos aromáticos del benceno. La conversión de los catalizadores con respecto al DBT fue la esperada, sin embargo el HW de los catalizadores es muy alto y se tiene un punto relevante en el HDS para seguir con los carburos para HDS.

“...todo conocimiento humano comienza por intuiciones se eleva a continuación a conceptos y concluye en ideas. ”

Kant,E.

SUMMARY

Petroleum has been used like the main power plant around the world from midcentury XIX. Due to the excessive operation of the petroliferous resources around the world, the existing proven reserves have undergone a drastic reduction in the last decade. Analyses show that 23 of the 44 petroleum producer nations in the world (99% of the global production) already happened through their point of maximum production in 2003. This has brought about the necessity to explore new deep water deposits; nevertheless, that has not been the unique solution to the problem. Many research centers in the last years have focused their attention on the development of alternative energy sources to petroleum. Of the increasing approach to reduce the sulfurated content of in fuels, the process of hydrotreating of average distillates takes control every more important day in the refineries. Different technologies for the removal exist from sulfurated, and one of the most used is the process where hydrogen to the fuel for its removal is added to him. These tendencies are: the improvement of the activity of the catalyst, through the formulation of new catalysts; adaptation of the reaction and the conditions of the process; design of new configurations of reactors and development of new processes. In addition the synthesized supports and catalysts to prove them in the HDS of DBT and the 4,6 DBT in which the activity for DBT is very good since a steric impediment as in the case of the 4.6 DMDBT by the 2 groups methyl in position 4 and 5 in aromatic nuclei of the benzene does not exist. The conversion of the catalysts with respect to the DBT was the hoped one, nevertheless the HW of the catalysts is very high and an excellent point in the HDS is had to follow with carbides for HDS

INDICE

capitulo	Tema	Pagina
I	Introducción	1
II	Generalidades	4
2.1	El petróleo	4
2.2	Origen del petróleo	5
2.3	Tipos de Petróleo	6
	a) Por su composición química	6
	b) Por su densidad	9
	c) Por su contenido de azufre	10
2.4	Petróleo de referencia	11
	2.4.1 características del crudo	11
2.5	Composición atómica de los aceites residuales y pesados	12
2.6	Composición del crudo en México	12
2.7	Contaminación atmosférica	14
	2.7.1 Lluvia acida	17
	2.7.2 Reacciones químicas representativas de la lluvia acida	18
2.8	Hidrotratamiento	20
	2.8.1 Hidrodesulfurización	23
	2.8.1.1 Termodinámica del HDS	25
	2.8.1.2 Condiciones de reacción	25
	2.8.2 Catalizadores para HDS	25
	2.8.2.1 Catalizadores con base de sulfuro de molibdeno MoS ₂	26
2.9	Fosforo como aditivo	27
	2.9.1 Fosfuros de metales de transición	30
	2.9.2 Propiedades físico – químicas	30
	2.9.3 Estructura	31

2.9.4	Síntesis de fosfuros	33
2.10	Materiales mesoporosos	34
2.11	Síntesis de materiales mesoporosos ordenados SBA	35
2.11.1	Mecanismos de síntesis	36
2.11.2	Tipos de estructuras mesoporosas	38
2.11.3	Concepto de templante	41
2.12	Evolución en la síntesis materiales mesoporosos	42
2.12.1	Evolución durante el periodo de reacción	43
2.12.2	Evolución durante el periodo de añejamiento	45
2.13	Estructura mesoporosa tipo SBA-15	47
2.14	Estructura mesoporosa tipo SBA-16	53
2.15	Soportes Ti-SBA	55
2.16	Catalizadores de hidrodesulfurización	56
2.17.	Carburos	58
2.18	Sulfuros	60
III	Parte experimental	64
3.1	Síntesis de soportes	65
3.1.1	Síntesis de SBA-15	65
3.1.2	Síntesis de SBA-16	66
3.1.3	Síntesis de Ti-SBA	66
3.2	Impregnación de metales de NiMo	67
3.3	Síntesis de carburos	68
3.4	Síntesis de sulfuros	68
3.5	Técnicas de caracterización	68
3.5.1	Fisisorción de N ₂ (BET)	69
3.5.1.1	Isotermas de adsorción	69
3.5.1.2	Ciclos de Histéresis	72
3.5.2	Difracción de rayos X (DRX)	73
3.5.3	FT-IR	75
3.5.4	Análisis Termogavimetrico TGA	77
3.6	Pruebas de actividad catalítica	79

3.6.1	Condiciones experimentales de reacción	79
3.6.2	Procedimiento de operación de la reacción	79
3.6.3	Análisis cromatográfico	81
IV	Resultados	82
4.1	Propiedades texturales	82
4.2	Difracción de rayos X	89
4.3	Análisis termogravimétrico	94
4.4	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	101
4.5	Reacción catalítica	104
V	Conclusión	113
VI	Bibliografía	116
	Apéndice A	123

INDICE DE TABLAS

TABLAS	DESCRIPCION	PAGINA
1	Clasificación del crudo según su densidad y gravedad	9
2	Composición atómica de un crudo	12
3	Comparación de las propiedades de los tipos de petróleo en México	13
4	Tipo de contaminación en la Ciudad de México	16
5	Tipos de hidrotratamiento	21
6	propiedades físicas de los fosfuros	31
7	métodos de síntesis de fosfuros	33
8	Diferentes tipos de materiales mesoporosos con su tipo de poro	40
9	Nomenclatura de los carburos y sulfuros con P=1.5% en peso	65
10	Condiciones de operación de HDS	79
11	Tiempos de retención de la solución patrón empleados en cromatografía	81
12	Condiciones de análisis de los gases	81
13	Propiedades estructurales obtenidas mediante la técnica BET para los soportes y catalizadores que contienen S15	82
14	Propiedades estructurales obtenidas mediante la técnica BET para los soportes y catalizadores que contienen S16	86
15	Comparación de varias constantes de velocidad en los sulfuros y carburos NiMo soportado en SBA y modificados con titania	107
16	Comparación de las velocidades de reacción de los sulfuros y carburos NiMo soportado en SBA y modificados con titania	108

INDICE DE FIGURAS

FIGURA	DESCRIPCION	PAGINA
1	Composición de parafinas en el crudo	7
2	Composición del petróleo por isoparafinas	7
3	Composición del petróleo por olefinas	7
4	Composición del petróleo por naftenos	7
5	Composición de aromáticos en el petróleo	8
6	Composición de compuestos nitrogenados en el petróleo	8
7	Compuestos oxigenados en el petróleo	8
8	Composición de compuestos de azufre en el petróleo	10
9	Formación de la lluvia acida	17
10	Derivados del petróleo de acuerdo a su reactividad	24
11	a) Imagen de STM de MoS ₂ soportado en Au, b) Estructura hipotética del MoS ₂ como hexágono mostrando el extremo de S y el extremos de Mo c) Estructura triangular hipotética del MoS ₂ a partir de STM. Las esferas claras son S, las oscuras Mo	27
12	Compuestos que se pueden formar debido a la presencia de fosforo en los catalizadores de hidrotratamiento	28
13	Estructura cristalina de diferentes fosfuros	32
14	Mecanismo de síntesis de algunos materiales mesoporosos	38
15	Esquema ilustrativo del sistema poroso en la SBA-15	39
16	Cálculo del parámetro hexagonal y del espesor de pared en MCM-41 o SBA-15 combinando datos de difracción de rayos y adsorción de N ₂	41
17	Representación esquemática de 3 tipos de simetría cubica de algunos materiales mesoporosos	41
18	Ejemplos de estructuras lyotropicas de surfactante/sistema	42

	agua. A) Fase H _{II} Hexagonal, B) fase laminar, C) fase cubica, D) superficie de Schwarz (Pm3m), E) Representación de la fase cúbica bicontinua inversa Ia3d en " rod-like" F) representación rod-like de la subfigura C, de Seddon y Templer	
19	Representación esquemática de la deshidratación miscelar a T>80°C	44
20	Modelo propuesto para las etapas iniciales para la formación de los materiales SBA-15. Las regiones de oscuras representadas por una alta concentración de moléculas de agua	45
21	Representación esquemática de la estructura de poros de los materiales sintetizados de SBA-15. A) entre 35 y 60°C, B) alrededor de 100°C, a 130°C	46
22	Mesoporo de la SBA-15	48
23	Formación de los poros de la SBA-15	51
24	Representación básica del material mesoporoso SBA-16 Representada por brakke	53
25	Representación esquemática de la remoción del templante en la síntesis de la SBA-16 por dos diferentes métodos usando calcinación y otro combinando extracción y luego calcinación.	54
26	Sitios ácidos (OH), metálicos (Mo) y bifuncionales del modelo (MoOxNy)C propuesto por Miga y col [53]	60
27	Estructura cristalina hexagonal del MoS ₂	61
28	Red reaccional del 4,6 DMDBT propuesta por sakanashi y col	62
29	Diagrama de flujo general de la síntesis, reacción y análisis de resultados de los catalizadores	64
30	Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción.	72

31	Tipos de histéresis encontrados comúnmente en los procesos de adsorción de N ₂	73
32	Demostración de la ley de Bragg.	75
33	Reactor utilizado en las reacciones de HDS DBT y del 4,6 DMDBT	80
34	Isotermas de los soportes y catalizadores de NiMo soportados con SBA15 y Ti-SBA15	83
35	Distribución del tamaño de poro del soporte S15	84
36	Distribución de poro del soporte TS15	84
37	Distribución de poro del catalizador CNMTS15	85
38	Distribución de poro del catalizador CNMS15	85
39	Isotermas de los soportes S16 y TS16 como de los catalizadores de CNMS16 y CNMTS16	87
40	Distribución de poro del soporte S16	87
41	Distribución de poro del soporte TS16	88
42	Distribución de poro del catalizador CNMS16	88
43	Distribución de poro del catalizador CNMTS16	89
44	Difractograma del soporte puro de S15	90
45	Difractograma del soporte TS15 donde los “ * “ representan la fase anatasa de la Titania	91
46	Difractograma del soporte puro de S16	92
47	Difractograma del soporte puro de TS16	93
48	Difractograma de los catalizadores de CNMS15 y CNMTS15 donde se muestra el área correspondiente a la S15	94
49	Difractograma del CNMS15 y CNMTS15 respectivamente en la región de 10-70 en la escala 2θ	95
50	Difractograma del CNMS16 y CNMTS16 respectivamente en la región de 0-10 en la escala 2θ	96
51	Difractograma del CNMS16 respectivamente en la región de 10-70 en la escala 2θ	97

52	Difractograma del CNMTS16 respectivamente en la región de 10-70 en la escala 2θ	98
53	Termograma del soporte SBA15 con una pérdida de peso del 60%.	99
54	Termograma de la muestra S16	100
55	Termograma de la muestra TS15	100
56	Termograma de la muestra TS16	101
57	Espectro de IR del soporte S15	102
58	Espectro de IR del soporte TS15	102
59	Espectro de IR del soporte S16	103
60	Espectro de IR del soporte TS16	103
61	Reactor batch utilizado para la reacción de HDS de DBT a 592°K y 800 PSIA.	104
62	Comparación de las conversiones de SNMS15 y CNMS15	105
63	Comparación de las conversiones de SNMTS15 y CNMTS15	106
64	Comparación de las conversiones de SNMS16 y CNMS16	106
65	Comparación de las conversiones de SNMTS16 y CNMTS16	107
66	Velocidad inicial los sulfuros de NiMo soportados con SBA modificados con Titania	109
67	Velocidad inicial los carburos de NiMo soportados con SBA modificados con Titania	109
68	Ruta de Conversión de DBT a BCH por HDS o HID	111
69	Distribución de productos al 10% de conversión de DBT utilizando carburos de NiMo con sus diferentes soportes	111
70	Distribución de productos al 10% de conversión de DBT utilizando carburos de NiMo con sus diferentes soportes	112

Notación

4,6 DMDBT	4,6 Dimetildibenzotiofeno
Al_2O_3	Oxido de aluminio (alúmina)
API	American petroleum institute (instituto Americano del petróleo)
BET	Braunmet-Emmet-Teller
DBT	Dibenzotiofeno
DFT	Teoría de la densidad funcional
DRX	Difracción de rayos X
ETOH	Etanol
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
HDM	Hidrodeshmetalización
HDN	Hidrodeshnitrogenación
HDO	Hidrodeshoxigenación
HDS	Hidrodeshsulfurización
HDT	Hidrotratamiento
HRTEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
SBA-15	Oxido de silicio fabricado por la universidad de santa barbara
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	Análisis termo Gravimétrico
TiO_2	Oxido de titanio (Titania)
WTI	West Texas Intermediate

I. INTRODUCCION

Durante ya varias décadas el petróleo ha venido siendo la principal fuente de abastecimiento energético, ha experimentado avances tecnológicos para su procesado, ha sido tema de discordia entre algunos países y es la principal fuente de ingresos para muchos gobiernos, incluyendo el nuestro. Su demanda es tanta que se ha tenido que buscar y extraer de zonas poco accesibles para la maquinaria empleada.

El crudo tipo Maya presenta la mayor concentración de asfáltenos y heteroátomos, lo cual es la principal causa de su difícil procesamiento y aprovechamiento. Es clasificado como pesado por su alta concentración de azufre. Por lo tanto no dejan de existir nuevas propuestas para definir la capacidad de los sólidos catalíticos para el proceso de hidrotratamiento por lo cual se han de preparar nuevos catalizadores para la eliminación de compuestos sulfurados con el cual se pretende cambiar la MCM-X(Mobil corporation) por el soporte fabricado por Santa Bárbara Amorphous (SBA-X).

Es un proceso de refinación muy importante el cual reduce las cantidades de azufre, nitrógeno y oxígeno presentes en el petróleo. Se basa en el uso de hidrógeno que reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos para formar ácido sulfhídrico; en un procesamiento posterior, este compuesto se convierte en azufre elemental sólido que tiene una importante aplicación industrial.

Después de extraer el petróleo crudo, se somete a diversos procesos de separación y refinación con el objeto de adaptar el producto a las condiciones de utilidad. Procesos como la desintegración (cracking) y la reformación tienen altos niveles de aplicación; pero a partir de su introducción en 1930's el hidrotratamiento (HDT) ha alcanzado niveles de aplicación comparables a los procesos mencionados y, principalmente, durante los últimos 40 años, [1].

El HDT puede clasificarse en dos tipos: Hidroconversión donde se realizan conversiones de fracciones pesadas modificando en gran medida su peso molecular promedio e hidropurificación o hidrorefinación donde no se altera el peso molecular promedio de la carga. Dentro de los procesos de hidrorefinación acontecen reacciones de diversos tipos como son[1]:

- a. Hidrodesulfurización (HDS), eliminando heteroátomos de azufre.
- b. Hidrodesnitrogenación (HDN), eliminando heteroátomos de nitrógeno.
- c. Hidrodesoxigenación (HDO) eliminando heteroátomos de oxígenos.
- d. Hidrodesmetalización (HDM) eliminando heteroátomos de metales

Las regulaciones ambientales relacionadas a la emisión de contaminantes (azufre y nitrógeno) de los combustibles, han llevado a la necesidad de desarrollar mejores catalizadores que puedan llevar a cabo un buen hidrotratamiento, por ejemplo, NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃, siendo CoMo/Al₂O₃ el más usado en la industria y punto de comparación para otros catalizadores en diversos hidroprocesamientos.

En la hidrodesulfurización (HDS), los residuos de vacío son tratados con altas presiones de hidrógeno (250-1250psi) sobre un catalizador a altas temperaturas (320-440°C), para remover impurezas de azufre. Impurezas de nitrógeno se remueven bajo las mismas condiciones en un proceso conocido como Hidrodesnitrogenación (HDN). Los compuestos de heteroátomos no removidos, pueden emitir SO_x y NO_x en ciertos combustibles y contribuir a la formación de lluvia ácida. De ahí que su remoción es de suma importancia.

El azufre es el heteroátomo junto con el nitrógeno de mayor presencia que se encuentran en el crudo Maya, y las especies sulfuradas que mayormente se encuentran en los aceites crudos son los derivados del benzotiofeno de alquilo, dibenzotiofeno, benzonaftotiofeno y pentiofeno. La mayoría del azufre se encuentra

orgánicamente enlazado y muy poco se halla como sulfuro de hidrógeno y azufre elemental.

En la presente tesis se plantea la síntesis de catalizadores de carburos, nitruros y sulfuros de níquel y molibdeno, soportados en materiales mesoporosos del tipo SBA con los cuales se pretende modificar el soporte con Titania y alúmina para la reacción de hidrodesulfuración de la molécula de 4,6 Dimetildibenzotiofeno como molécula representativa de los compuestos azufrados, así como también el estudio del efecto del fósforo en dichos catalizadores para la antes mencionada reacción.

II. GENERALIDADES

2.1 Petróleo

Se conoce que la formación del petróleo está asociada al desarrollo de rocas sedimentarias depositadas en ambientes marinos o próximos al mar, y que es el resultado de procesos de descomposición de organismos de origen vegetal y animal, que en tiempos remotos quedaron incorporados en esos depósitos tal que bajo presión el petróleo pueda moverse a través de los poros microscópicos de la roca; una roca impermeable, que evite la fuga del aceite y gas hacia la superficie; el yacimiento debe comportarse como una trampa, ya que las rocas impermeables deben encontrarse dispuestas de tal forma que no existan movimientos laterales de fuga de hidrocarburos; y debe existir material orgánico suficiente y necesario para convertirse en petróleo por el efecto de la presión y temperatura que predomine en el yacimiento.

En su estado natural se le atribuye un valor mineral; es susceptible de generar, a través de procesos de transformación industrial, productos de alto valor, como son los combustibles, lubricantes, ceras, solventes y derivados petroquímicos. La vida sin el petróleo no podría ser como la conocemos. Del crudo obtenemos gasolina y diesel para nuestros autos y autobuses, combustible para barcos y aviones. Lo usamos para generar electricidad, obtener energía calorífica para fábricas, hospitales y oficinas y diversos lubricantes para maquinaria y vehículos [2]. La industria petroquímica usa productos derivados de él para hacer plásticos, fibras sintéticas, detergentes, medicinas, conservadores de alimentos, hules y agroquímicos. El petróleo ha transformado la vida de las personas y la economía de las naciones. Su descubrimiento creó riqueza, modernidad, pueblos industriales prósperos y nuevos empleos, motivando el crecimiento de las industrias mencionadas [2].

2.2. Origen del petróleo

El problema de la génesis del petróleo ha sido, por mucho tiempo, un tópico de investigación de interés. Se sabe que la formación del petróleo está asociada al desarrollo de rocas sedimentarias, depositadas en ambientes marinos o próximos al mar, y que es el resultado de procesos de descomposición de organismos de origen vegetal y animal que en tiempos remotos quedaron incorporados en esos depósitos. Las exploraciones petroleras se iniciaron hace más de cien años (en 1859, Edwin Drake encontró petróleo en Pennsylvania, a una profundidad de sólo 69 pies), cuando las perforaciones se efectuaban cerca de filtraciones de petróleo; las cuales indicaban que el petróleo se encontraba bajo la superficie. Actualmente, se utilizan técnicas complejas, como mediciones sísmicas e imágenes de satélite.

Potentes computadoras asisten a los geólogos para interpretar sus descubrimientos. Pero, finalmente, sólo la perforadora puede determinar si existe o no petróleo bajo la superficie. En su estado natural se le atribuye un valor mineral, siendo susceptible de generar, a través de procesos de transformación industrial, productos de alto valor, como son los combustibles, lubricantes, ceras, solventes y derivados petroquímicos [2].

El petróleo no se encuentra distribuido de manera uniforme en el subsuelo hay que tener presencia de al menos cuatro condiciones básicas para que éste se acumule: Debe existir una roca permeable de forma tal que bajo presión el petróleo pueda moverse a través de los poros microscópicos de la roca. La presencia de una roca impermeable, que evite la fuga del aceite y gas hacia la superficie[2].

El yacimiento debe comportarse como una trampa, ya que las rocas impermeables deben encontrarse dispuestas de tal forma que no existan movimientos laterales de fuga de hidrocarburos. Debe existir material orgánico suficiente y necesario para convertirse en petróleo por el efecto de la presión y temperatura que predomine en el yacimiento.

2.3 Tipos de petróleo

La presencia en diversas cantidades de cada uno de los elementos químicos (orgánicos e inorgánicos) que componen el petróleo, determinan sus características particulares como el color, densidad, viscosidad, entre otras, las que nos permiten clasificarlo de diferentes maneras. Los tipos de petróleo pueden ser determinados de distintos modos en función al criterio que se desee considerar como predominante, siendo los más comunes [3]:

a. Por su composición química

Este tipo de clasificación depende estrictamente de la presencia de ciertos componentes químicos en el petróleo, así como de la unión de éstos en elementos más complejos. Su importancia radica en las características particulares que cada uno de estos elementos le añade al petróleo. Así tenemos que se puede clasificar en [3]:

Parafínico: cuyo componente principal es el compuesto químico llamado parafina. Son muy fluidos y de color claro. Proporcionan una mayor cantidad de nafta (usada para obtener solventes de pintura, productos de lavado al seco o gasolinas) y lubricantes que los otros tipos de petróleo en el proceso de refinación ver figura 1, 2, 3.

Nafténicos: siendo sus componentes principales los naftenos y los hidrocarburos aromáticos. Son petróleos muy viscosos y de coloración oscura. Generan una gran cantidad de residuos tras el proceso de refinación ver figura 4.

Mixtos: es decir, con presencia de ambos tipos de compuestos ver figura 5, 6 y 7.

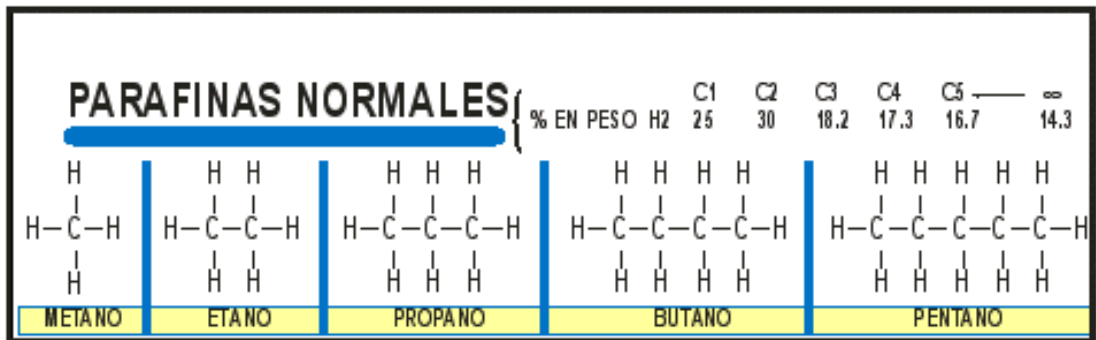


Figura 1. Composición de parafinas normales en el crudo

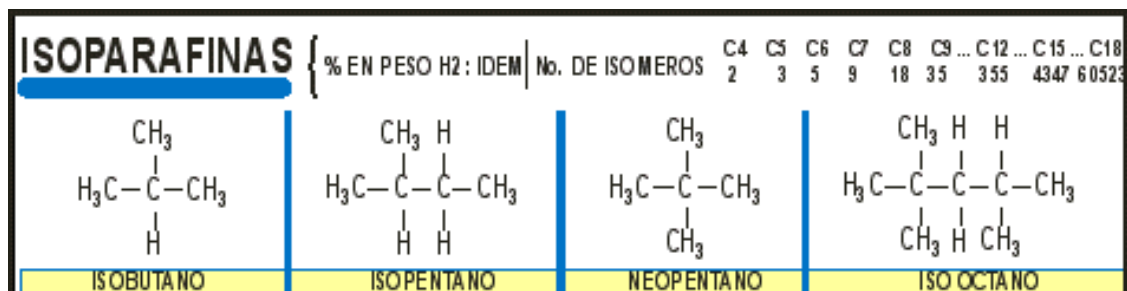


Figura 2. Composición del petróleo por isoparafinas

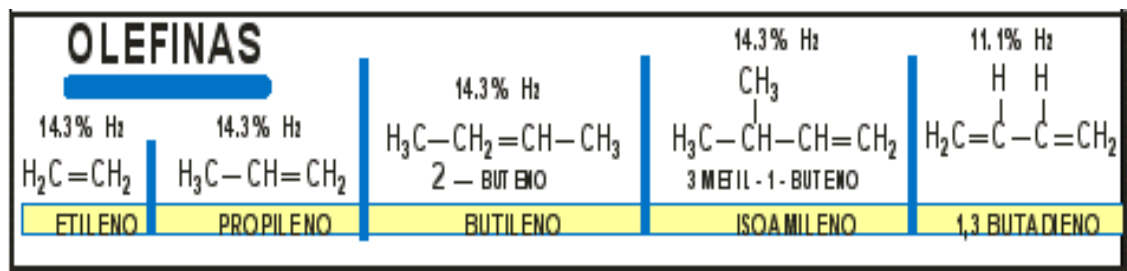


Figura 3. Composición del petróleo por olefinas

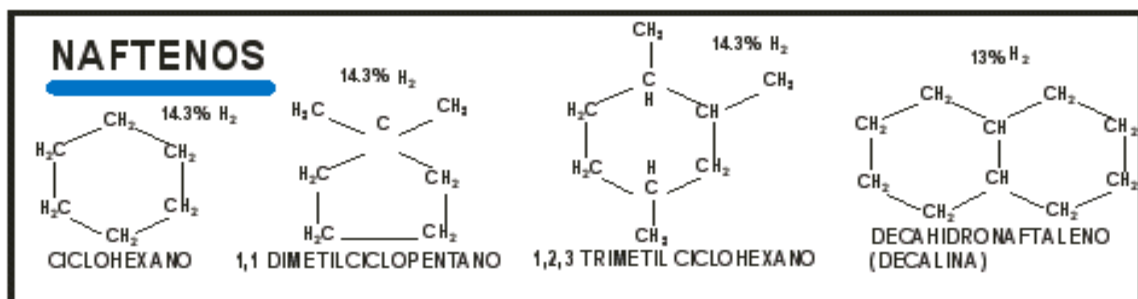


Figura 4. Composición del petróleo por naftenos

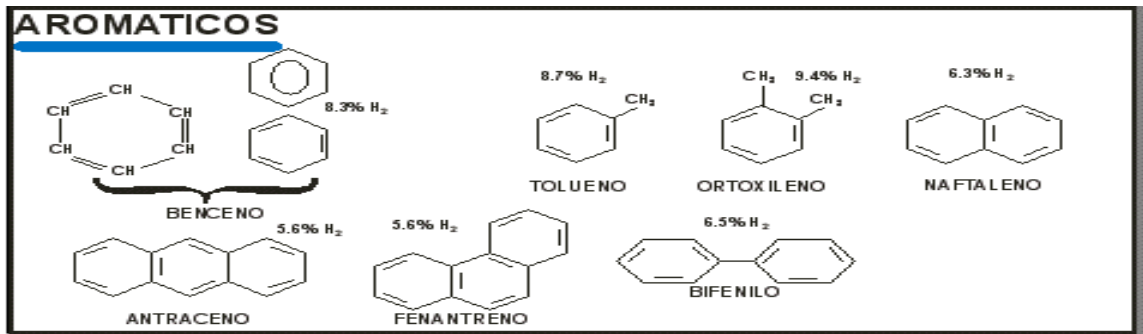


Figura 5. Composición de aromáticos en el petróleo

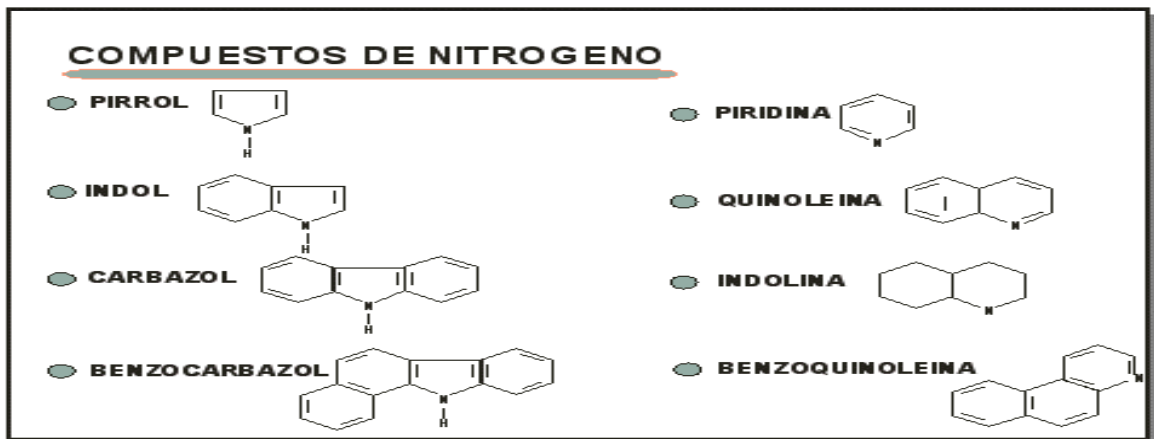


Figura 6. Composición de compuestos nitrogenados en el petróleo

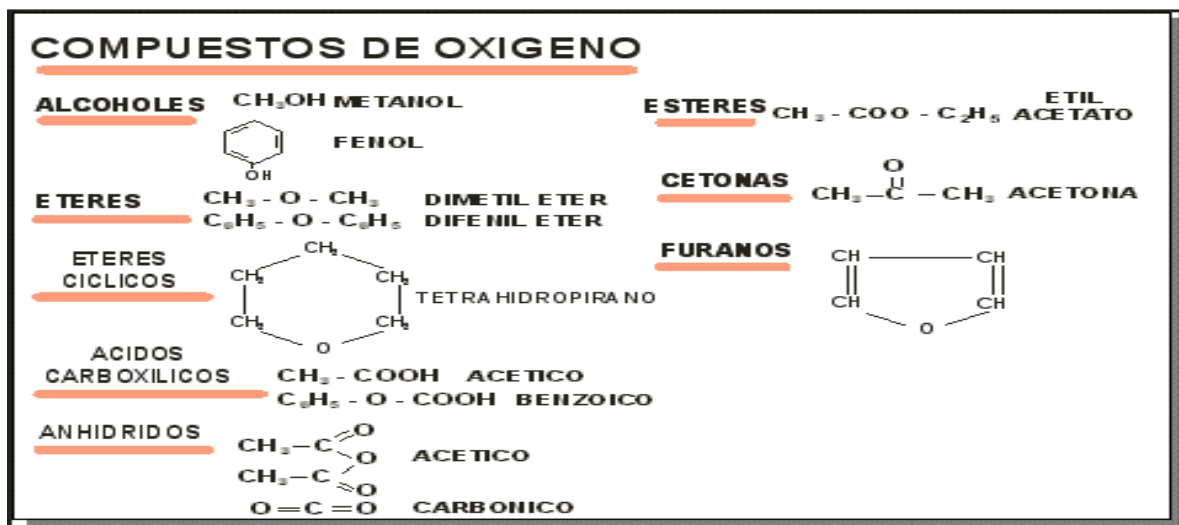


Figura 7. Compuestos oxigenados en el petróleo

b. Por su densidad

La referencia que sustenta esta clasificación es la gravedad API (del Instituto de Petróleo Americano), que es una “medida de densidad”.

La densidad es una propiedad física que mide la cantidad de masa contenida en un determinado volumen. Por ejemplo, si comparamos 1 kg de ladrillos con 1 kg de plumas tendremos que los ladrillos ocuparán un espacio menor que las plumas, y esto se debe a que los ladrillos tienen una mayor densidad, en otras palabras, ocupan una mayor cantidad de masa en un espacio menor [2].

La Gravedad API se basa en la comparación de la densidad del petróleo con la densidad del agua, es decir, se busca determinar si el petróleo es más liviano o pesado que ésta última. La clasificación propuesta por el Instituto de Petróleo Americano indica que a una mayor gravedad API el petróleo será más liviano, como se puede ver en la tabla 1 [3].

Tabla 1: Clasificación del crudo según su densidad y gravedad específica [3]

ACEITE CRUDO	DENSIDAD (g/cm ³)	GRAVEDAD API
Extra pesado	> 1.0	10
pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
superligero	< 0.83	> 39

Cabe indicar que los petróleos ligeros son también los más requeridos en el mercado, y al mismo tiempo los de mayor precio, ya que los costos tanto de extracción como de refinación son menores en comparación con petróleos pesados. Así, se da una relación directa entre la gravedad API y la calidad del petróleo, petróleos más ligeros tienen una mayor calidad, y requieren de menores costos para ser aprovechados que aquellos más pesados.

c. Por la presencia de azufre

Como se mencionó en un inicio, el azufre es uno de los componentes que están presentes en los hidrocarburos. Pero su presencia en los hidrocarburos implica la necesidad de mayores procesos de refinamiento, y por ende un mayor costo final, razón por la cual la presencia de azufre es también un determinante del valor comercial del petróleo. Así, tenemos que el petróleo puede clasificarse de 2 formas (Figura 8) [3]:

Petróleo Dulce (Sweet Crude Oil), es aquel que contiene menos de 0.5% de contenido sulfuroso, es decir, con presencia de azufre. Es un petróleo de alta calidad y es ampliamente usado para ser procesado como gasolina. Petróleo Agrio (Sour Crude Oil), es aquel que contiene al menos 1% de contenido sulfuroso en su composición. Debido a la mayor presencia de azufre su costo de refinamiento es mayor, razón por la cual es usado mayormente en productos destilados como el diesel, dado su menor costo de tratamiento.

Las tres formas generales de categorización antes mencionadas nos permiten establecer criterios básicos para determinar la calidad del petróleo, las cuales influirán finalmente en la determinación de los precios de cada uno de ellos.

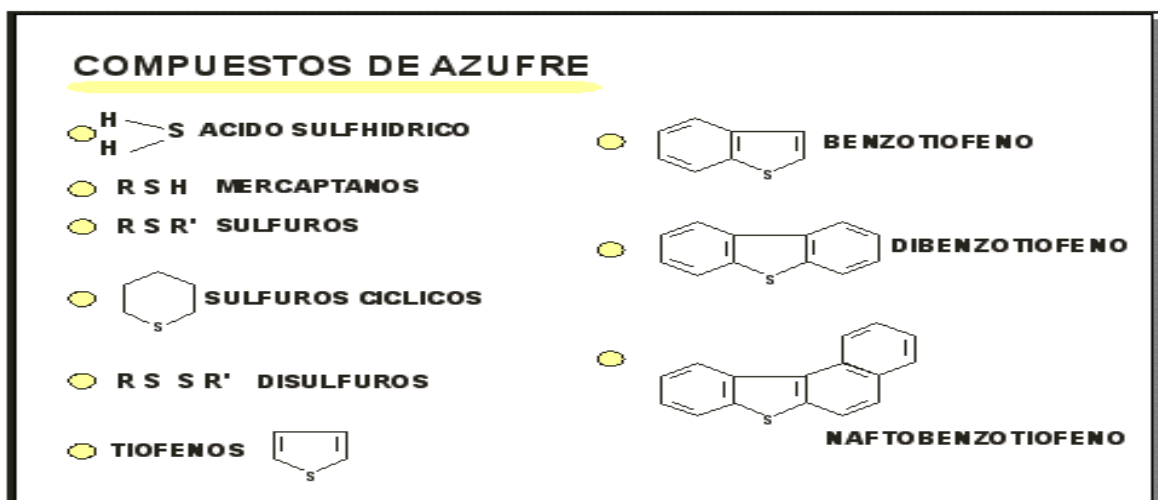


Figura 8. Composición de compuestos de azufre en el petróleo

2.4 Petróleo de referencia

En el mundo existen alrededor de 161 zonas petroleras, cada una de ellas produciendo petróleo de diferentes características. No obstante, es común determinar el precio de mercado de la producción de una zona en comparación con aquel petróleo referencial que se encuentra próximo geográficamente. Así, por ejemplo, el petróleo de Dubái es usado como referencia en el Oriente Medio, el Minas y el Tapis (de Malasia e Indonesia respectivamente) son usados como referencia en el Lejano Oriente, y así sucesivamente. Pero sin duda los dos petróleos referenciales más conocidos y de uso difundido en el mundo son el West Texas Intermediate (o mayormente conocido como WTI) y el Brent Blend (o Brent), el primero de ellos producido en Norteamérica y el otro en el Mar del Norte. [3]

2.4.1 Características del crudo

El West Texas Intermediate (WTI), es un promedio en cuanto a calidad se refiere del petróleo producido en los campos occidentales de Texas (EE.UU.). Es un petróleo ligero (39.6° de gravedad API) y dulce (0.24% de contenido sulfuroso). Su alta calidad lo hace ideal para la producción de gasolinas y es usado como valor de referencia sobre todo en el mercado norteamericano (por ejemplo en los mercados de New York).

El Brent Blend (o Brent), es una combinación de crudos de 19 diferentes campos de explotación petrolera localizados en el Mar del Norte, cuyas producciones se envían hacia la terminal de Sullom Voe (Escocia) para su posterior comercialización. Su gravedad API es de 38.3° y contiene alrededor de 0.37% de contenido sulfuroso, lo cual hace de él un petróleo ligero y dulce, pero en menor escala que el WTI, siendo ideal para la producción de gasolinas y destilados intermedios. Es usado como precio de referencia en los mercados de Europa (por ejemplo, en el Internacional Petroleum Exchange - IPE - de Londres), en África y Oriente Medio.

2.5 Composición atómica de los aceites pesados y residuales

La composición física de los aceites pesados y residuales es, de hecho, los petróleos más simples son mezclas extremadamente complejas de compuestos de la materia orgánica. De hecho, la composición del petróleo puede variar con la localización y la edad del campo y con la profundidad de este.

Sobre una base molecular, el petróleo contiene hidrocarburos tan buenos como los compuestos orgánicos de sulfuro, nitrógeno y oxígeno; además también pueden estar presentes constituyentes metálicos

Mientras el contenido de hidrocarburos puede ser tan alto como 97% (como, por ejemplo en los más ligeros de los aceites crudos parafínicos). Es sin embargo, no hidrocarbónico (sulfuro, oxígeno y nitrógeno), los componentes no hidrocarbónicos que hacen una parte grande en la determinación de la naturaleza y, por lo tanto, de la procesabilidad del petróleo crudo ver tabla 2 [4].

Tabla 2: Composición atómica de un crudo

Compuesto	Contenido en % en peso
Carbón	83 – 87
Hidrogeno	10 – 14
Sulfuros	.05 – 6
Nitrógeno	0.1 – 2
Oxigeno	0.05 – 1.5

2.6 Composición de los crudos en México

Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo: El Crudo pesado maya, el Istmo ligero y el Olmeca superligero, la tabla 3 muestra una comparación de las propiedades de los diferentes crudos mexicanos [2].

Tabla 3: Comparación de las propiedades de los tipos de petróleo en México

Propiedades	Maya	Istmo	Olmecca
Grados API	21.85	33.74	39.16
Azufre (% peso)	3.7	1.45	0.81
Carbón Ramsbotom (% peso)	10.57	3.92	1.62
Parafinas (% peso)	3.6	8.1	13.4

En la actualidad, los crudos que se producen en México son cada vez más pesados lo que dificulta su refinamiento, como el tipo Maya extraído desde 1980 de la denominada sonda de Campeche, es catalogado como pesado debido a su alto contenido de azufre, metales y asfáltenos, además de que su viscosidad no es precisamente baja, como sí lo es su rendimiento de fracciones ligeras en el momento de la destilación. Por otro lado durante los procesos de refinación los crudos pesados aumentan de manera considerable los residuos de vacío, esto ha generado condiciones más severas en los procesos, lo que ha traído como consecuencia un mayor desgaste en las instalaciones y el deterioro de los catalizadores empleados.

En el 2012 las reservas probadas de crudo en México podrían estar alcanzando los 3.8 años disponibles en nuestro país, reveló la Auditoría Superior de la Federación a partir de información que le entregó Pemex Exploración y Producción (PEP) respecto a la evolución de los hidrocarburos entre el 2001 al 2006. PEP informó al órgano de vigilancia que de mantenerse la caída de las reservas en 3.6 por ciento en promedio anual, como ocurrió en este lapso, en el 2012 las reservas probadas se ubicarían en 4724 millones de barriles de petróleo crudo equivalente, lo cual significa que el país tendría reservas probadas para menos de cuatro años; en consecuencia, la exportación de petróleo se vería afectada [5, 6].

Las afectaciones directas a la población mexicana se verían reflejadas en un déficit de gasolinas al no disponer Pemex del crudo para procesarlo en sus refinerías. En cuanto a las reservas probadas de gas natural las perspectivas que da

a conocer la Auditoría arrojan que alcanzarían para 2.9 años, de persistir la caída de hidrocarburos en 3.6 por ciento anual [6].

Las reservas probadas de hidrocarburos son cantidades estimadas de aceite crudo, gas natural y líquidos del gas natural con alto porcentaje de probabilidades de ser recuperadas del subsuelo en años futuros en condiciones económicas favorables y en una fecha específica. Las reservas se consideran probadas si la productividad comercial del yacimiento está apoyada por datos de producción reales, esto es las reservas probadas sustentan los proyectos de inversión [5, 6].

2.7 Contaminación atmosférica

El aire es uno de los factores determinantes de la vida en la Tierra. Diariamente todos los organismos dependemos de este coctel de gases, nuestros pulmones filtran alrededor de 15 kg de aire atmosférico al día.

En todo momento de la historia del hombre, éste ha arrojado materiales que pueden considerarse como contaminantes atmosféricos (humo, vapores y partículas), sin embargo, es a partir del desarrollo industrial que esta acción adquiere proporciones considerables, no sólo por la cantidad de contaminantes que llegan al aire, sino por la naturaleza y la calidad de éstos [7].

Las principales fuentes de emisión de contaminantes en nuestro medio provienen de emisiones industriales ya sea por la quema de combustibles fósiles (petróleo, carbón, diesel, gasolinas) para realizar los diferentes procesos; por la emisión de productos o desechos químicos volátiles (ácidos, solventes, catalizadores) y; la modificación de las condiciones ambientales (calor y liberación de partículas inertes que modifican la visibilidad y la penetración de la luz).

Se considera que se producen más de 70,000 compuestos químicos diferentes que se utilizan tanto en la industria como en otras actividades humanas y

que, de manera ineludible, van a parar tarde o temprano a nuestro medio, a nuestra atmósfera, muchos de estos contaminantes producen importantes daños al ambiente y a la salud [8].

Emisiones por vehículos de motor, que se liberan por la quema de combustibles como el diesel y la gasolina. Este tipo de contaminación es particularmente importante donde hay grandes concentraciones urbanas, sin embargo, sus efectos se empiezan a sentir en cualquier lugar del planeta. Los gases no reconocen fronteras. Entre los principales productos contaminantes se encuentran: el monóxido de carbono, los óxidos de nitrógeno, los óxidos de azufre, el plomo, las partículas sólidas y el ozono.

Contaminación en los hogares, aunque sus proporciones pudieran parecer menores comparadas con las dos fuentes anteriores, los hogares contribuyen: directamente a la contaminación atmosférica a través del uso de sustancias aerosoles (en aspersores de aromatizantes o cosméticos, o en el anticongelante del refrigerador o del sistema de aire acondicionado) que contienen clorofluorocarbonos que dañan la capa de ozono; mediante la quema incompleta de gas; la incineración de basura; o el uso de insecticidas; por supuesto, que el uso irracional del automóvil es una fuente directa de contaminación que afecta sensiblemente el ambiente.

De manera indirecta en los hogares se produce contaminación atmosférica al derrochar energía (luz, calentadores, enfriadores, etc.) y aumentar con ello la combustión de productos fósiles en termoeléctricas o hidroeléctricas.

Emisiones producidas por la incineración de basura. Hace unas cuantas décadas el progreso estaba asociado al deterioro ambiental. A nadie escandalizaba que el signo del éxito de las ciudades se representara por la presencia de múltiples fábricas. En ciertos momentos parece que es un signo del hombre dejar deterioro y basura para mostrar que es poderoso y que tiene éxito. Nosotros sabemos que eso debe cambiar.

No podemos continuar produciendo diariamente miles de toneladas de basura en las diferentes ciudades del mundo, que deben ser manejadas y procesadas con el consiguiente gasto de energía y producción de contaminantes. En el caso particular de la Ciudad de México, la contaminación, tiene comportamientos diferentes según la hora del día, la estación del año y, a veces, el lugar específico donde se observe.

Según los datos reportados el smog o la neblina contaminante puede presentarse en dos tipos: el fotoquímico, y el clásico o común. Ambos se establecen bajo ciertas circunstancias, ver tabla 4 [7].

Tabla 4: Tipo de contaminación en la Ciudad de México [7]

Tipo	Smog común	Smog fotoquímico
Condiciones meteorológicas	Baja insolación, baja velocidad del viento, temperatura inferior a 0°C	Alta insolación, baja velocidad del viento, temperatura alrededor de 18°C
Principales causas	Combustibles industriales y domésticos	Transportación automotores
Principales contaminantes	Partículas de SO ₂	Compuesto de NO _x , O ₃ , CO, aldehídos, hidrocarburos
Ambiente químico	Reductor	oxidante
Estación característica	Invierno	Verano
Horario característico	Cerca del amanecer	Mediodía

2.7.1 Lluvia Acida

La lluvia ácida es un fenómeno característico de atmósferas contaminadas, se identifica cuando el pH de agua de lluvia es inferior a 5.6 unidades. Este fenómeno preocupa a la comunidad internacional, debido al riesgo que representa para la conservación y desarrollo de los ecosistemas existentes ver figura 9 [8].

El término pH se refiere al potencial de iones de hidrógeno [H^+] contenidos en una solución. Esta concentración se indica en una escala de 0 a 14, que determina el grado de acidez o alcalinidad de una sustancia.

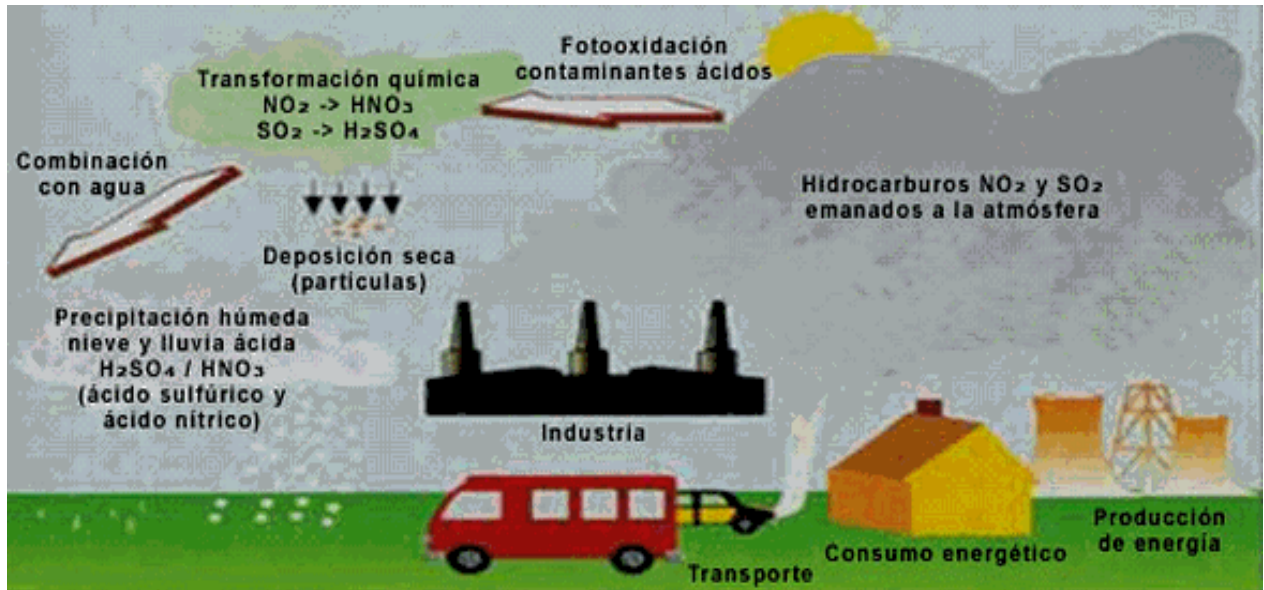


Figura 9. Formación de la lluvia ácida

En regiones con aire limpio el agua de lluvia alcanza valores de pH de 5.6 unidades, debido a la formación de ácido carbónico (H_2CO_2) en el ambiente, un compuesto que resulta de la reacción del dióxido de carbono (CO_2), producido por las plantas y otros organismos, con la humedad (H_2O). En estas condiciones la acidez del agua de lluvia se considera natural y no daña al ambiente, incluso se considera indispensable para conservar el equilibrio ecológico.

El fenómeno de lluvia ácida, definido técnicamente como depósito húmedo, se presenta cuando el dióxido de azufre (SO_2) y los óxidos de nitrógeno (NO_x) reaccionan con la humedad de la atmósfera y propician la formación de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3), respectivamente. Estos ácidos fuertes que dan el carácter ácido a la lluvia, nieve, niebla o rocío, se miden en las muestras de agua recolectadas en forma de iones sulfatos (SO_4^{2-}) y nitratos (NO_3^-), respectivamente. Otros elementos que propician este fenómeno son: cloro, amoníaco, compuestos orgánicos volátiles y partículas alcalinas [9].

Los compuestos que modifican el pH del agua de lluvia provienen de fuentes naturales biogénicas (compuestos provenientes del océano, de las mareas, etc.), no biogénicas (provenientes de la geotermia, combustión y aerosoles provenientes del suelo y agua) y fuentes antropogénicas que emplean combustibles fósiles (industria, transporte, hogar). La emisión de precursores de lluvia ácida de cada una de estas fuentes, está en función de las actividades socioeconómicas de cada región [9].

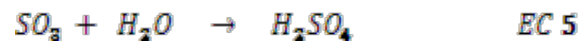
Estos compuestos pueden transportarse por viento y depositarse en la superficie terrestre por acción de la gravedad en forma de polvo, el cual se denomina técnicamente como depósito seco. Los contaminantes atmosféricos que acarrea la lluvia (depósito húmedo) o que se precipitan por gravedad al suelo (depósito seco), reciben el nombre genérico de depósito atmosférico e incluye aerosoles, gases y partículas. Su constitución química produce en mayor o menor escala la acidificación del agua de lluvia [8].

2.7.2 Reacciones químicas representativas de la lluvia acida.

Es la lluvia que posee cantidades intolerables de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) y Ácido Nítrico (HNO_3) disueltos en sus gotas de agua. Ambos ácidos se forman al reaccionar el trióxido de azufre (SO_3) y el dióxido de nitrógeno (NO_2) con el agua (H_2O). De manera que la acidez del agua lluvia alcanza significativamente niveles

que oscilan entre 3.5 a 5.5 con respecto al pH normal del agua que es aproximadamente 6.5.

Se cree que estos ácidos se forman a partir de los contaminantes primarios como el bióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno por las siguientes reacciones [8, 9]:



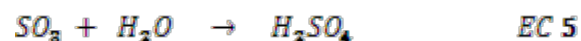
El dióxido de azufre (SO₂) emitido por los volcanes, al reaccionar con el aire se oxida transformándose a trióxido de azufre, lo cual se da a través de dos procesos químicos. Uno de ellos es combinándose con el ozono (O₃) presente en la atmósfera, es decir,



Otro proceso es combinándose el dióxido de azufre (SO₂) con el oxígeno atmosférico (O₂) que actúa como catalizador de las partículas sólidas (aerosoles) suspendidas en el aire:



El trióxido de azufre reacciona con el agua de las nubes, generándose ácido sulfúrico, que luego precipita como lluvia ácida. De esta reacción resulta el ácido sulfúrico (H₂SO₄) como contaminante atmosférico, de la manera siguiente:



La oxidación adicional de los óxidos de azufre (Ec.1) y de nitrógeno (Ec. 2) puede ser catalizada por los contaminantes atmosféricos (Ec. 3), incluyendo las partículas sólidas y por la luz solar. Una vez formados los óxidos SO_3 y NO_2 , reaccionan con facilidad con la humedad atmosférica para formar los ácidos sulfúrico (Ec. 4) y nítrico (Ec. 5) respectivamente. Estos permanecen disociados en la atmósfera y le imparten características ácidas y, eventualmente, se precipitan con la neblina, la lluvia o la nieve, las que, por lo tanto, tendrán mayor acidez en las áreas que reciben continuamente dichos óxidos que en las que no están alteradas. Por ejemplo, existen pruebas circunstanciales de que las termoeléctricas en especial las que utilizan combustible rico en azufre, están muy relacionadas con la producción de lluvia ácida. Como consecuencia del arrastre de diversas sustancias, componentes naturales del aire, partículas sólidas, y debido fundamentalmente a la disolución del dióxido de carbono en el agua de lluvia, ésta tiene una ligera acidez que oscila entre valores de 5.5 - 5.7 unidades de pH.

Se ha medido el grado de acidez del agua de lluvia en zonas donde existía una elevada concentración de ciertos contaminantes y se ha visto que su pH es mucho más bajo de lo normal, de hecho algunas lluvias llegan a tener pH del orden de 4.2 - 4.3, lo que indica un grado de acidez muy alto, esto es lo que conocemos con el nombre de "lluvia ácida", denominación con la que se designa cualquier agua de lluvia de pH inferior al natural de 5.5 [9].

2.8 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) catalítico es un proceso que tradicionalmente ha sido empleado en la industria del petróleo en el procesamiento de fracciones derivadas de la destilación del mismo, con el fin de reducir la concentración de contaminantes, tales como azufre, nitrógeno, metales, etc. Este proceso se lleva a cabo por el contacto de una fracción de crudo o carga con un catalizador adecuado en presencia de un gas rico en hidrógeno, bajo condiciones de operación adecuadas (alta presión entre 50- 200 bar y temperaturas entre 25-430° C) con el fin de lograr la

conversión a hidrocarburos de peso molecular más bajo, preparar la alimentación a conversiones posteriores y/o mejorar la calidad de los productos finales.

Se puede definir al hidrotreatmento como todo proceso catalítico que involucra reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbón-heteroátomos (azufre, nitrógeno, oxígeno, metales o metaloides).

El conjunto de reacciones complejas que designa el HDT comprende los procesos de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), Hidrodesmetalización (HDM), hidrodesaromatización (HDA) e hidrodesintegración (HDC) principalmente ver tabla 5. Si el objetivo principal es la remoción de azufre, como es el caso de las naftas, se trata de un proceso de hidrodesulfuración (Santillán Vallejo y col. 2005 [10])

Tabla 5: Tipos de hidrotreatmento

Tipo	Características
Hidrodesulfuración	Compuestos simples en el cual en su estructura se encuentra presente el azufre estas pueden ser lineales, ramificadas o complejas
Hidrodesnitrogenación	Compuestos simples en el cual en su estructura se encuentra presente el nitrógeno estas pueden ser lineales, ramificadas o complejas
Hidrooxigenación	Compuestos simples en el cual en su estructura se encuentra presente el Oxígeno estas pueden ser lineales, ramificadas o complejas
Hidrometalización	Compuestos simples en el cual en su estructura se encuentra presente metales estas pueden ser lineales, ramificadas o complejas

El sistema catalítico que se ha empleado principalmente en los procesos de HDT, está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica dispersos sobre un soporte de alta superficie específica. Tradicionalmente se han utilizado catalizadores convencionales de Co (Ni)-Mo (W)/Al₂O₃ con el fin de adicionar condiciones ligeras para su empleo como combustibles o para producir intermedios de reacción desprovistos de azufre.

La forma activa de los catalizadores es la que los metales se encuentran en su forma de sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su procedimiento de activación. Los óxidos son convertidos en sulfuros ya sea mediante presulfuración aparte o dentro del mismo reactor con el azufre presente en la carga. Las cantidades típicas de los óxidos presentes en el catalizador varían del orden de 10-20% en peso de Mo y de 2-6% en peso de Co o Ni.

Se han realizado un gran número de investigaciones enfocadas a obtener catalizadores más activos y selectivos en las reacciones de HDT, las principales vertientes están enfocadas hacia:

Modificación de la fase activa con aditivos. Numerosos modificadores han sido estudiados y se le ha dado una atención especial a la influencia del fósforo en catalizadores de CoMo.

Modificación o cambio del soporte. La modificación o el reemplazo de la alúmina persigue varios objetivos: mejorar la dispersión de la fase activa, modificar la reducibilidad del óxido precursor, incrementar el contenido de NiCo en el catalizador, reducir la desactivación por la formación de coque. Entre los soportes se destacan el carbón, óxidos de titanio, óxidos de zirconio, sílicas y arcillas [11]. Uso de metales nobles. El uso de metales nobles como Pt y Pd y sus combinaciones, ya que proveen una actividad de hidrogenación a comparación de los catalizadores convencionales.

El hidrotratamiento, es una de las principales herramientas que tienen las refinerías (Tabla 5) para adaptar los combustibles a las especificaciones futuras y mejorar su calidad. En el hidrotratamiento se centra en tres aspectos: reactividad de las cargas a las unidades de hidrotratamiento, condiciones de operación y catalizadores empleados.

La reactividad de las cargas se estudia en base al efecto que algunas de sus características (contenido en azufre, densidad) tienen sobre la conversión de HDS; se presentan correlaciones que muestran dicho efecto; se estudia el efecto de las principales condiciones de operación sobre la conversión de HDS; se compara la actividad de catalizadores CoMo y NiMo en condiciones de alta severidad. Finalmente, se estudia las necesidades de hidrotratamiento para adaptar la calidad del diesel a futuras especificaciones [12].

2.8.1 Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración es la reacción catalítica de moléculas azufradas con hidrogeno cuyo objeto es el de saturarlas y al mismo tiempo remover el heteroátomo de azufre, mediante el rompimiento del enlace C-S e hidrogenación, dando como productos compuestos desulfurados (hidrocarburos) y H_2S , sin alterar significativamente el peso molecular promedio de la carga.

Los compuestos que contienen azufre y que frecuentemente se encuentran en cortes petroleros se muestran en la figura 10, ordenados de acuerdo a su reactividad [13, 14] se puede ver claramente que los compuestos alifáticos que contienen azufre tienen mayor actividad y no son de gran interés en la investigación científica. Por otro lado los compuestos heterocíclicos con pesos moleculares altos y aquellos donde el heteroátomo de azufre se encuentra bloqueado esotéricamente impiden obtener altas conversiones, de ahí que algunos de los compuestos más estudiados son el tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT) y moléculas similares.

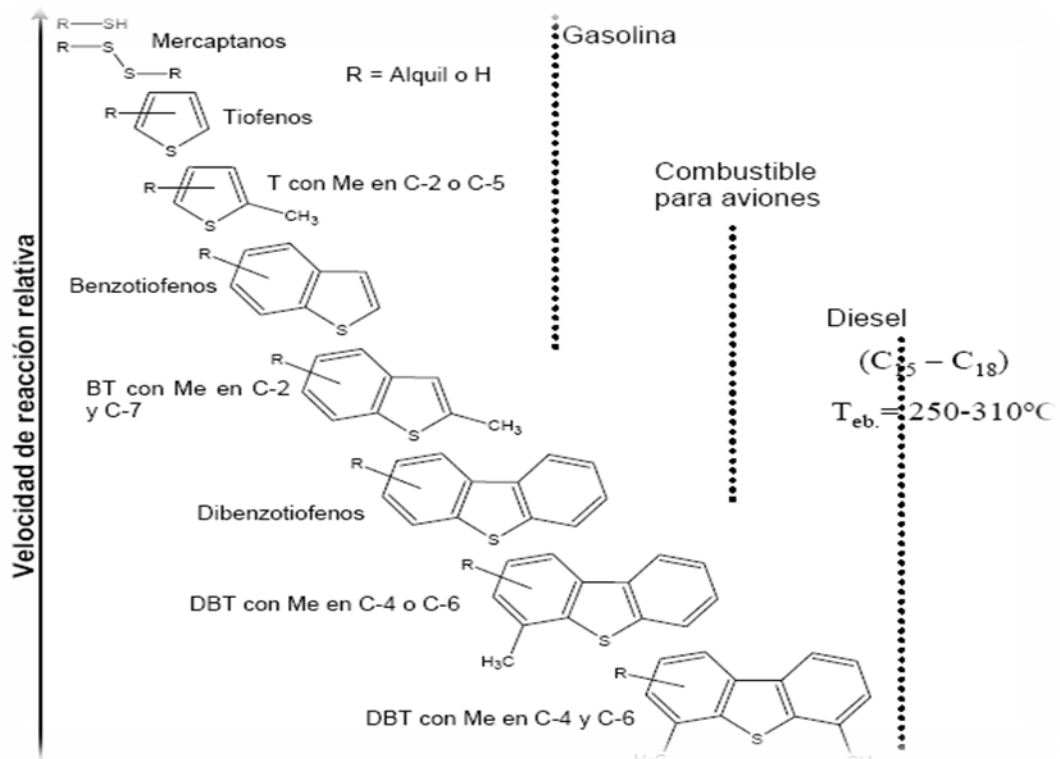


Figura 10. Derivados del petróleo de acuerdo a su reactividad

En un proceso industrial de HDS se dan simultáneamente varios tipos de reacciones [1]:

- Hidrogenólisis del enlace C-S y en presencias de compuestos nitrogenados también Hidrogenólisis del enlace C-N
- Desmetalización
- Desintegración térmica y catalítica
- Reacciones que producen coque (indeseables) común en las reacciones con hidrocarburos

Cuando suceden varias reacciones en un proceso es difícil entender cada una de manera individual y más aún entender sus efectos competitivos; de ahí que sean necesarios utilizar moléculas modelo para entender la cinética y mecanismo de reacción

2.8.1.1 Termodinámica del HDS

Las reacciones de HDS son termodinámicamente exotérmicas (10 a 30 Kcal/H₂ consumido) e irreversibles, donde se muestra en diversos experimentos donde el valor de su constante de equilibrio disminuye cuando aumenta la temperatura de reacción [13, 15]. Las redes de reacción comunes en los compuestos azufrados incluyen una vía de hidrogenación (la hidrogenación es reversible) la cual se puede ver afectada por la termodinámica, ya que a condiciones normales de HDS el equilibrio en la hidrogenación tiene valores relativamente bajos. Luego entonces, en reacciones de remoción de azufre vía hidrogenación, la presión y las altas temperaturas pueden inhibir la producción de intermediarios hidrogenados, y en consecuencia la velocidad global de HDS.

2.8.1.2 Condiciones de reacción

La HDS comercial se lleva a cabo a alrededor de 55 a 170atm de presión y de (300 a 425) °C de temperatura. Los valores exactos de presión y de temperatura dependen de las características de las corrientes de alimentación y del nivel de remoción de heteroátomos deseados. Los reactores más utilizados en este proceso son los de lecho percolador (TBR por sus siglas en ingles) y los de lecho ebullente; utilizados primordialmente para cortes pesados y para aceites residuales respectivamente, en las que la corriente de alimentación es líquida.

2.8.2 Catalizadores para HDS

Los catalizadores más utilizados en la HDS son óxidos de Co y Mo soportados en gamma alúmina (γ -Al₂O₃), que previo a su uso son tratados con corrientes de H₂S o CS₂ con el objeto de incrementar su actividad catalítica.

Las partículas catalíticas que se utilizan miden de 1.5 a 5 mm, volumen de poro de $0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$, su forma puede ser cilíndrica, trilobular, etc. además cada tipo de catalizador comercial concordando con su formulación puede tener otros aditivos que le permitan adaptarse a las necesidades específicas permitiendo mayor capacidad catalítica

2.8.2.1 catalizadores con base de sulfuro de molibdeno (MoS_2)

Como ya se mencionó antes, los catalizadores convencionales para hidrotratamiento son los constituidos por Mo o W y promovidos con Co o Ni. Las estructuras de las fases activas son todavía materia de debate y grandes avances se han logrado en tal tópico.

La mayoría de los estudios con HRTEM mostraron que el MoS_2 adquiere forma hexagonal. Sin embargo, recientes estudios con STM (Scanning Tunneling Microscopy) muestran que la forma de las nano-partículas de MoS_2 es triangular (Figura 11a). Lauritsen y col. [16] señalan que las placas de MoS_2 tiene dos tipos de extremos: extremos de azufre y extremos de Mo (Figura 11 b y 11 c).

La forma triangular es debida principalmente a que los extremos de S son más estables que los de Mo; esta afirmación se reforzó con cálculos teóricos de DFT (Density Functional Theory).

A pesar de los resultados espectroscópicos, no podemos perder de vista que las imágenes de STM representan una convolución complicada de las estructuras geométrica y electrónica; además de que las imágenes se obtuvieron mediante un catalizador modelo de MoS_2 soportado en oro y no en alúmina que es el soporte normalmente utilizado en este catalizador.

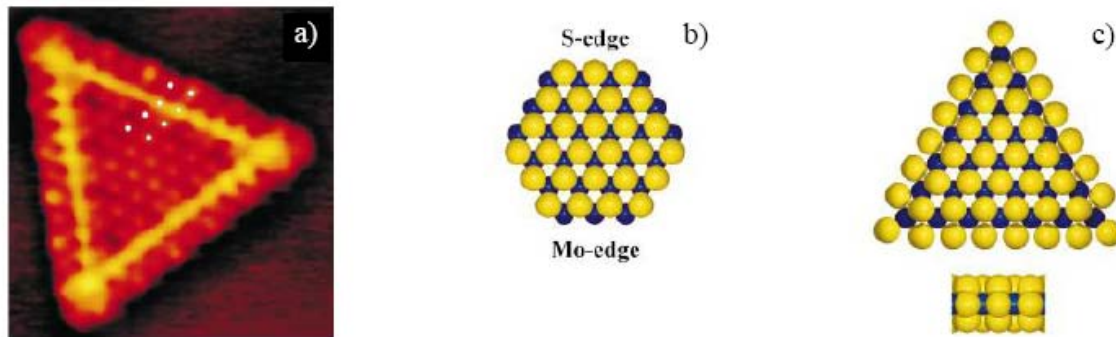


Figura 11. a) Imagen de STM de MoS_2 soportado en Au, b) Estructura hipotética del MoS_2 como hexágono mostrando el extremo de S y el extremo de Mo c) Estructura triangular hipotética del MoS_2 a partir de STM. Las esferas claras son S, las oscuras Mo [16].

2.9 Fosforo como aditivo

El fósforo es un metaloide del Grupo V, con un peso molecular de 30.97 g mol^{-1} y número atómico de 15. Su nombre deriva de *phosphoros* que quiere decir “luz proveniente de Venus antes del amanecer”.

La figura 12 muestra un resumen de las fases química que pueden estar presentes (relacionadas al P) en un catalizador convencional de hidrotratamiento cuando se usa P como aditivo.

En estado elemental el fósforo tiene varias formas alotrópicas que van desde fósforo blanco o amarillo hasta rojo, violeta y negro. El fósforo blanco está formado por moléculas tetraédricas de P_4 . Bajo condiciones adecuadas el fósforo blanco pasa a rojo o violeta, siendo el fósforo negro el más estable termodinámicamente.

El fósforo se adiciona a los catalizadores de hidrotratamiento mediante varios tipos de ambientes químicos, por ejemplo se ha adicionado como oxo-compuestos, aluminofosfatos, heterocompuestos de fosfatos y molibdeno, compuestos orgánicos que contienen fósforo y otras especies [17]

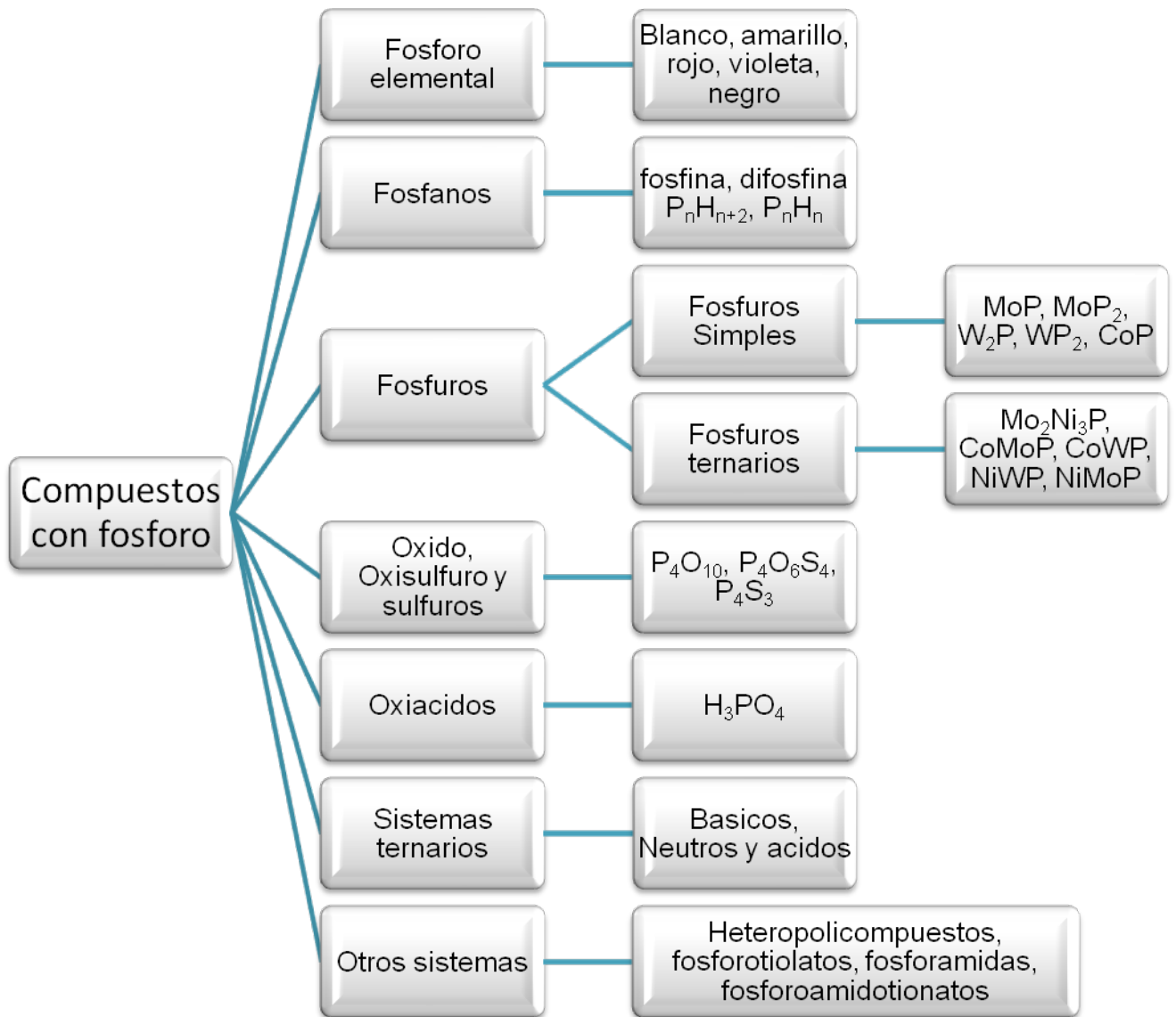


Figura 12. Compuestos que se pueden formar debido a la presencia de fósforo en los catalizadores para hidrotratamiento.

Como se mencionó anteriormente, el efecto positivo del fósforo en la actividad de reacciones de HDS, HDN y HID es conocido ampliamente. Se ha tratado de explicar el efecto positivo en la actividad catalítica por medio de distintas hipótesis:

- a) La presencia de fósforo incrementa la solubilidad del molibdato, además de que incrementa la estabilidad térmica y mecánica de la alúmina mediante la formación de AlPO_4 . Esto puede explicar la mejor actividad de estos sistemas.

- b) Como se dijo anteriormente, los fosfatos reaccionan preferentemente con la superficie de la alúmina y por tanto disminuyen la adsorción directa de los molibdatos en el soporte, de esta forma, las interacciones entre Mo y alúmina disminuyen, de tal suerte que se modifica la dispersión, la sulfurabilidad y el grado de apilamiento de la fase MoS₂, es decir su estructura y morfología.
- c) El fósforo puede modificar la acidez del material, principalmente la acidez Brönsted lo cual puede modificar la capacidad para hidrocrqueo, HDN, isomerización y en ciertos casos modifica la deposición de coque.
- d) Una explicación adicional debido a los resultados en el efecto del P, indica que la mejoría se debe principalmente a que se generan más especies Co(Ni), MoS tipo II.
- e) El P impide la formación de aluminatos de Co(Ni) de esta forma la cantidad de promotor realmente disponible para decorar las placas de MoS₂ es mayor.

No obstante, no se tienen ideas completamente claras acerca del origen del efecto de P en los catalizadores de hidrotratamiento, lo único que no se ha prestado a debate, en la mayoría de los casos, es el efecto positivo sobre la actividad catalítica.

Existe una explicación que intentó dar luz acerca de los efectos del fósforo y qué por la naturaleza de la misma es más interesante en este estudio. De acuerdo a la mencionada teoría, la presencia de P llevó a la formación de fosfuros y estos son los encargados de aumentar la actividad de los catalizadores con P principalmente en el sistema Ni-P/Al₂O₃ [18,19].

Andreev y colaboradores [19] mostraron que un catalizador de NiPS_3 tiene buena actividad para reacciones de HDS de tiofeno, HID e isomerización. Los autores argumentan que el efecto positivo del fósforo en catalizadores de hidrotratamiento es debido a la formación de NiPS_3 dispersada en la superficie del soporte.

Robinson y colaboradores [18] indican que la fase NiPS_3 se descompone en Ni_2P en presencia de H_2S mediante condiciones de hidrotratamiento común. También indican que la fase encargada de mejorar el catalizador de $\text{Co(Ni)Mo-P/Al}_2\text{O}_3$ es un fosfuro del tipo Ni_2P o Co_2P .

2.9.1 Fosfuros de metales de transición

Los fosfuros no son bien conocidos en el campo de la catálisis pero dados los resultados reportados en materia de hidrotratamiento, es necesario conocer con mayor profundidad su estructura, sus propiedades físico-químicas, la forma en que pueden sintetizarse y sobre todo sus propiedades catalíticas.

2.9.2. Propiedades fisicoquímicas

Existen fosfuros de varios tipos, pero los fosfuros de metales de transición, con estequiometría rica en metal, es decir, los que tienen fórmula química MP , o M_2P y propiedades metálicas son los que mejores propiedades catalíticas han mostrado.

Los fosfuros ricos en P son de interés por sus propiedades eléctricas como semiconductores pero son menos estables que los fosfuros ricos en metal. Los fosfuros ricos en metal tienen propiedades físicas muy parecidas a las de los compuestos metálicos llamados carburos, nitruros, boruros y otros compuestos con silicio.

Todos estos compuestos destacan por su dureza, su conductividad térmica y eléctrica y por su estabilidad térmica y química [20]. La tabla 6 expone algunas de sus propiedades físicas. Una propiedad fundamental de muchos fosfuros es su capacidad de reaccionar fácilmente con el oxígeno del ambiente para formar fosfatos.

Tabla 6: Propiedades físicas de los fosfuros

Punto de Fusión	Calor de Formación	Micro dureza	Resistencia Eléctrica
> 1300K	> 85 KJ/Mol	< 600 KJ/mm	< 200 Ω · μ cm

La diferencia fundamental entre los fosfuros y sus similares carburos y nitruros, es que los últimos tienen estructuras más simples del tipo cúbica centrada en las caras, hexagonal simple y hexagonal compacta. La relación de radios atómicos entre metal y carbón o nitrógeno está entre 0.41 y 0.59 para carburo y nitruros respectivamente.

La relación atómica entre P y el metal para fosfuros es mucho mayor dado que el radio del P es de 0.109 nm mientras que el radio del carbón es de 0.071 nm y el de nitrógeno es de 0.065 nm. La relación entre radio atómico de P y radio atómico de metal favorece la coordinación octaédrica del no metal, de ahí que el fósforo se encuentra en el centro de prismas trigonales formados por el metal [20, 21].

2.9.3 Estructura

La estructura cristalina de los diferentes fosfuros se muestra en la figura 13. El MoP tiene la misma estructura que el WC; el P está incorporado en el centro de prismas trigonales en cuyos vértices se encuentran los átomos de Mo;

En fosfuros como el W los átomos de P forman cadenas; el Ni₂P forma estructuras hexagonales pero su descripción es un tanto compleja y finalmente el

CoP forma estructuras ortorrómbicas que son los fosfuros más destacados y estudiados en reacciones de hidrotratamiento [20,22].

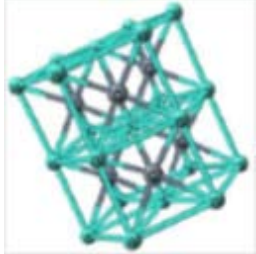
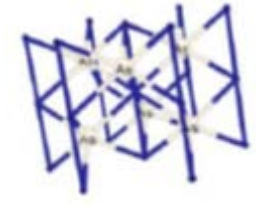


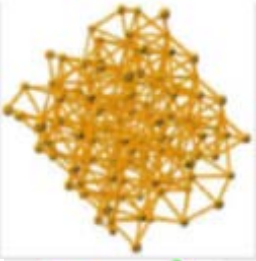
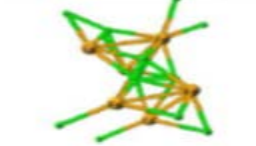
Compuesto	Estructura	Esquema
MoP	Tipo WC Hexagonal Bh P6m2	
VP	Tipo NiAs Hexagonal P _{6h} – P6 _{3/mmc}	
NbP, TaP	Tipo NbAs Cubica C ₄ ⁶ – I ₄₋₂	
WP, CrP MnP, FeP	Tipo MnP Ortorrómbica B31 D2h - Phnm	
Ni ₂ P, Fe ₂ P	Tipo Fe ₂ P Hexagonal C22 P62m	
CoP	Tipo FeB Ortorrómbica B27 Pnma	

Figura 13. Estructura cristalina de diferentes fosfuros

2.9.4 Síntesis de fosfuros

Existen varios métodos para sintetizar fosfuros, la tabla 7 resume las más comunes. La mayoría de esos métodos requieren de altas temperaturas o el uso de materiales altamente peligrosos como la PH₃ [20,26] o en ciertos casos se producen compuestos indeseables. El método más común con intereses catalíticos es el de reducción de los fosfatos en hidrógeno a alta temperatura (entre 773-1300 K) [20, 22, 23, 24, 26].

Tabla 7 Métodos de síntesis de fosfuros

Método		Reacción
Combinación de los elementos	$M^0 + xP^0(\text{red})$	----- MP_x
Metástasis en un estado sólido	$MCl_x + Na_3P$	----- $MO + NaCl$
Reacción con fosfina	$MCl_x + PH_3$	----- $MP + HCl + H_2$
Descomposición de organometálicos	$TiCl_4(PH_2C_6H_{11})_2$	----- $TiP + PH_3 + HCl + C_6H_{10}$
Electrólisis de sales fundidas	$Mo_x + NaPO_x$	----- $MP + Na_2O$
Reducción de fosfatos	$MPO_x + H_2$	----- $MP + xH_2O$

Los fosfuros son identificados por medio de DRX, EXAFS y ³¹P-MAS-NMR sobretodo en catalizadores máxicos o en catalizadores soportados con altas concentraciones del fósforo [20, 22, 23, 24, 25].

Los sulfuros y fosfuros tienden a formar prismas trigonales como su bloque básico para formar sus propias estructuras, pero los sulfuros tienden a formar placas, hecho que no sucede con los fosfuros.

Los sulfuros tienden a formar partículas planas con los planos basales expuestos, mientras los fosfuros tienen morfologías isotrópicas que dan lugar a formas globulares. Esto se destacó en distintas ocasiones como una explicación a la mejor actividad de fosfuros sobre los sulfuros, la forma globular permite tener una mayor superficie expuesta y por tanto una mayor cantidad de sitios activos potenciales [20, 22, 23, 24,25].

2.10 Materiales mesoporosos

Un gran número de procesos y reacciones químicas de interés tienen lugar en la interface entre un medio fluido y un sólido poroso, y el resultado final de la interacción entre ambos depende, en buena medida, de las características del sistema poroso del sólido. Este hecho ha conducido al desarrollo de metodologías específicas para la síntesis de materiales con la porosidad más adecuada para la función que se desea que cumplan. Ejemplos bien conocidos son el carbón activo, la alúmina y la sílice, cuyas características porosas pueden modificarse, dentro de ciertos límites, mediante un control adecuado de sus respectivos procedimientos de preparación. El comportamiento de esos materiales se encuentra también limitado por la presencia de una ancha distribución del tamaño de poro, a pesar de lo cual son ampliamente utilizados en numerosos procesos industriales.

La presencia en el mismo material de tamaños de poro muy diversos, que pueden variar desde un nanómetro (e incluso inferiores) hasta varias micras, impide, por ejemplo, su aplicación efectiva en procesos en los que se requiera la adsorción selectiva de ciertas moléculas en función de su tamaño. Por el contrario, esta función la cumplen de manera muy eficaz una familia de silicatos denominados zeolitas, que actúan como verdaderos tamices moleculares al adsorber solo aquellas moléculas lo suficientemente pequeñas como para penetrar en su sistema de poros, que es accesible únicamente a través de aperturas que tienen un diámetro de unos pocos angstrom.

El tamaño de esas aperturas es característico de cada zeolita, y viene determinado por su estructura cristalina. Las zeolitas se aplican en procesos de separación de mezclas de gases como, por ejemplo, oxígeno y nitrógeno, pero sobre todo se emplean como catalizadores en la industria del refino del petróleo, en el proceso de craqueo catalítico de este con el fin de obtener fundamentalmente gasolina y diesel, y en la obtención de compuestos químicos de alto valor añadido (A. Corma y col 1997) [26].

La necesidad de disponer de materiales zeolíticos con un tamaño de poro superior al nanómetro, ha impulsado la investigación en este campo de la ciencia de materiales. En 1992 un grupo de investigación de la compañía Mobil Oil reportó una nueva familia de materiales sintéticos, denominada M41S, que poseían una distribución ordenada de poros, con un tamaño de poro muy homogéneo, cuyo valor promedio está comprendido en el rango 2-10 nm [27,28].

Además, esos materiales poseen un elevado volumen de poro, del orden de 1 cm³/g, y una superficie específica comprendida entre 500 m²/g y 1000 m²/g. Estas características hacen que sean materiales potencialmente muy útiles en aquellos procesos que requieran la adsorción de cantidades significativas de moléculas voluminosas. (C.T. Kresge y col 1992 y J.S. Beck y col 1992) [27, 28].

2.11 Síntesis de materiales mesoporosos ordenados SBA

La síntesis de materiales mesoporosos ordenados requiere el empleo de moléculas de tensoactivos en disolución acuosa. En esas condiciones, cuando la concentración de tensoactivos en disolución alcanza un valor umbral, denominado concentración miscelar crítica, las moléculas de este forman agregados denominados micelas, cuya forma y tamaño depende esencialmente de la naturaleza y composición química de la molécula de tensoactivos, de su concentración y de la temperatura, aunque factores como el pH de la disolución y la concentración total salina también influyen en el proceso de agregación miscelar.

A su vez, las micelas se agrupan formando estructuras supramicelares, y la naturaleza de las distintas fases miscelares varía en función de la concentración y temperatura. En general, a temperaturas moderadas, las micelas cilíndricas se agrupan formando primeramente una fase hexagonal, que evoluciona hacia una fase cúbica (isotrópica) y posteriormente a una estructura laminar a medida que la concentración de tensoactivos aumenta.

En el proceso de síntesis de los materiales mesoporosos ordenados constituidos por un esqueleto de sílice, los oligómeros de silicato presentes en disolución acuosa condensan entre sí alrededor de las micelas, que actúan a modo de plantilla. En el caso de tensoactivos catiónicos, como los utilizados originalmente para la síntesis de la familia M41S, se produce una fuerte interacción coulombica entre la parte polar hidrófila o cabeza del tensoactivo cargada positivamente, $R-[N(CH_3)_3]^+$, siendo R = cadena alquílica o cola hidrófoba del surfactante, y los oligómeros de silicato cargados negativamente.

Finalmente, y como resultado del proceso de ensamblaje de las especies de silicato en disolución y las micelas, se obtiene un producto sólido que contiene una elevada cantidad de tensoactivo ocluido en su interior. La eliminación posterior del tensoactivo mediante extracción del sólido con disolventes adecuados, o mediante calcinación en aire a temperatura elevada, deja en el interior de la matriz silícea un conjunto de cavidades que constituyen en cierto modo una réplica, un negativo de la morfología de las micelas incorporadas en el material durante la síntesis. Las dimensiones y la topología o arquitectura de esas cavidades vacías y la naturaleza química de la superficie del esqueleto inorgánico que las delimita, van a determinar posteriormente las propiedades fisicoquímicas del material. (Q. Huo y col 1994) [29].

2.11.1 Mecanismos de síntesis

Desde que se reportó por primera vez esta nueva familia de materiales, se han sintetizado nuevas estructuras mesoporosas con tensoactivos distintos a los cationes alquil-amonio sencillos empleados inicialmente.

De manera general, los agentes tensoactivos pueden clasificarse en catiónicos, aniónicos, neutros y no iónicos, aunque cada una de estas categorías admite subdivisiones menores. Así, los tensoactivos catiónicos pueden contener dos cadenas hidrofóbicas unidas al mismo átomo de nitrógeno de la cabeza polar, o bien

cada una de las cadenas está unida a un átomo de nitrógeno distinto, formando un esquema en el que la cabeza polar puede contener 2, 3 o más átomos de nitrógeno.

Los tensoactivos anionicos suelen contener un grupo sulfónico o un fosfato como cabeza polar. Por otra parte, en la mayoría de los tensoactivos no iónicos comerciales la parte polar suele estar formada por polioxido de etileno con un número variable de unidades $-(O-C_2H_4)_x-$, mientras que la parte hidrofóbica puede estar constituida por cadenas alquílicas que eventualmente pueden contener también anillos aromáticos, o bien por cadenas de polioxido de propileno $-(O-C_3H_6)_y-$. En este último caso, la relación x/y regula el carácter hidrófilo del tensoactivo.

El empleo de un tipo u otro tensoactivo tiene gran importancia en la síntesis de materiales mesoporosos, ya que la naturaleza de la fase que se obtiene está condicionada en buena medida por la interacción que se establece entre las especies químicas en disolución y el tensoactivo.

A grandes rasgos, se pueden establecer tres tipos distintos de interacciones (Figura 14): $I^- S^+$, en la que la especie en disolución tiene una carga negativa (I^-) mientras que el tensoactivo está cargado positivamente (S^+); $I^+ S^-$, el caso opuesto al anterior y, finalmente, el caso en el que ambas especies no poseen carga eléctrica neta. (Q. Huo y col 1994) [30]

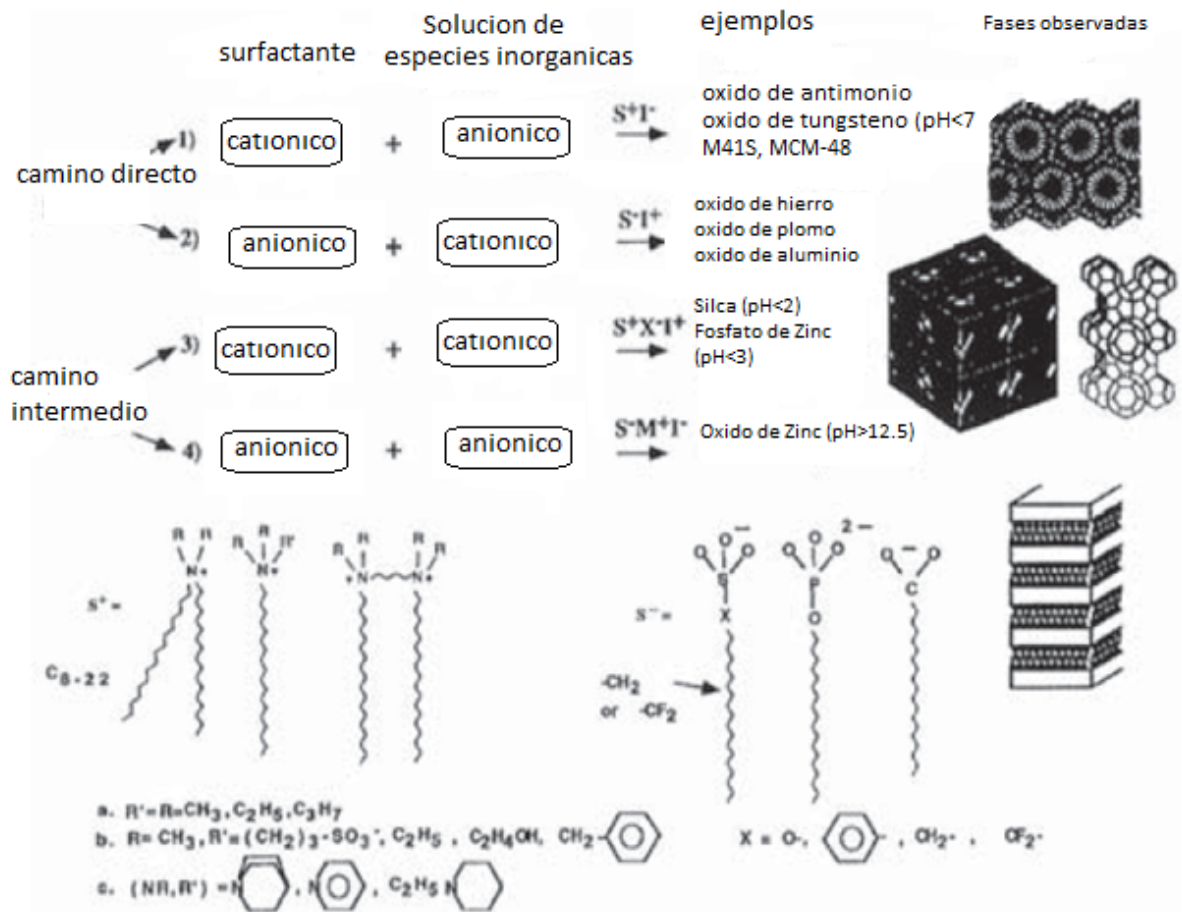


Figura 14. Mecanismos de síntesis de algunos materiales mesoporosos.

2.11.2 Tipos de estructuras mesoporosas

En la tabla 8 se relacionan diversas estructuras mesoporosas obtenidas con diferentes tensoactivos. Las distintas fases se identifican esencialmente por su patrón de difracción de rayos X (o de difracción de electrones) característico, y se han incluido en la tabla también las características porosas. Un examen detenido de la tabla permite extraer varias conclusiones.

En primer lugar, a pesar de la aparente diversidad de materiales mesoporosos que pone de manifiesto la simetría cristalina, los tipos estructurales son mucho más reducidos si se atiende a la topología de los sistemas de canales y cavidades. Así, podemos distinguir tres grandes grupos. En primer lugar, las

estructuras que contienen poros unidireccionales, como MCM-41 o SBA-15 (Figura 15). Ambas poseen un empaquetamiento hexagonal de poros longitudinales, cuya sección transversal se asemeja más a un hexágono que a un círculo. No obstante, difieren en que SBA-15 puede contener además un sistema secundario de microporos (poros cuyo diámetro es menor que 2 nm) que conectan entre si los canales grandes, y cuya presencia depende en gran medida de la temperatura de síntesis del material.

El diámetro de poro de SBA-15 es mayor que el de MCM-41, al igual que el espesor de pared. En sistemas con simetría hexagonal, este importante parámetro estructural, el espesor de pared, puede determinarse fácilmente restando el diámetro de poro al valor del parámetro de celda (Figura 16).

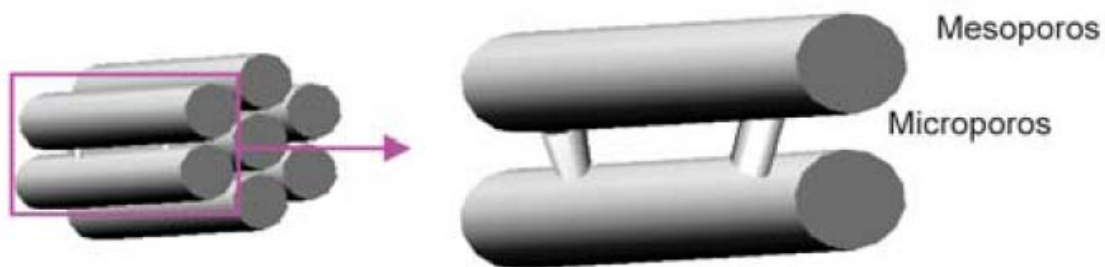


Figura 15. Esquema ilustrativo del sistema poroso en SBA-15

Dado que ambas estructuras se obtienen mediante mecanismos de síntesis muy diferentes, no es sorprendente que también difieran en la población relativa de grupos Si-OH. En segundo lugar, destacan las estructuras que poseen sistema de poros tridireccionales, formados por la intersección de poros longitudinales a lo largo de las tres direcciones del espacio. La estructura MCM-48 de la familia M41S pertenece a esta tipología.

Tabla 8: Diferentes tipos de materiales mesoporosos con su tipo de poro

Material	Estructura	Mecanismo	Tipo de poro
FSM-16	hexagonal plana	a partir de kanemita	canales
MCM-41	hexagonal plana	$S^+ I^-$	canales
MCM-48	cúbica bicontinua	$S^+ I^-$	canales
MCM-50	laminar	$S^+ I^-$	bichaba
HMS	hex. desordenado	$S^0 I^0$	canales
MSU	hex. desordenada	$N^0 I^0$	canales
KIT-1	3D desordenada	$S^+ I^-$	canales
SBA-1	cúbica	$S^+ X^- I^+$	2 cavidades
SBA-2	Hexagonal 3D	$S^+ I^-$ geminal	cavidades/canales
SBA-3	hexagonal plana	$S^+ X^- I^+$	canales
SBA-6	hexagonal 3D	$S^+ I^-$	2 cavidades
SBA-8	rómbica	$S^+ I^-$ geminal	?
SBA-11	cúbica	$N^0 H^+ X^- I^+$?
SBA-12	hexagonal 3D	$N^0 H^+ X^- I^+$	cavidades/canales
SBA-14	cúbica	$N^0 H^+ X^- I^+$?
SBA-15	hexagonal plana	$N^0 H^+ X^- I^+$	canales
SBA-16	cúbica 3D	$N^0 H^+ X^- I^+$	cavidades/canales
FDU-1	cúbica 3D	$N^0 H^+ X^- I^+$	cavidades/canales
FDU-2	cúbica 3D	$N^0 H^+ X^- I^+$	cavidades/canales
FDU-12	cúbica 3D	$N^0 H^+ X^- I^+$	cavidades/canales
FDU-5	cúbica bicontinua	$N^0 H^+ X^- I^+$	cavidades/canales
AMS	varias	$S^- I^+$	varias cavidades

Finalmente, destacan aquellas estructuras cuyo sistema poroso está constituido esencialmente por cavidades pseudoesfericas conectadas entre sí por distintas configuraciones de poros, pero que se pueden describir esencialmente como canales cortos o incluso ventanas cuyo diámetro está comprendido dentro del rango de los microporos. En la figura 17 se representan los sistemas porosos de diferentes estructuras.

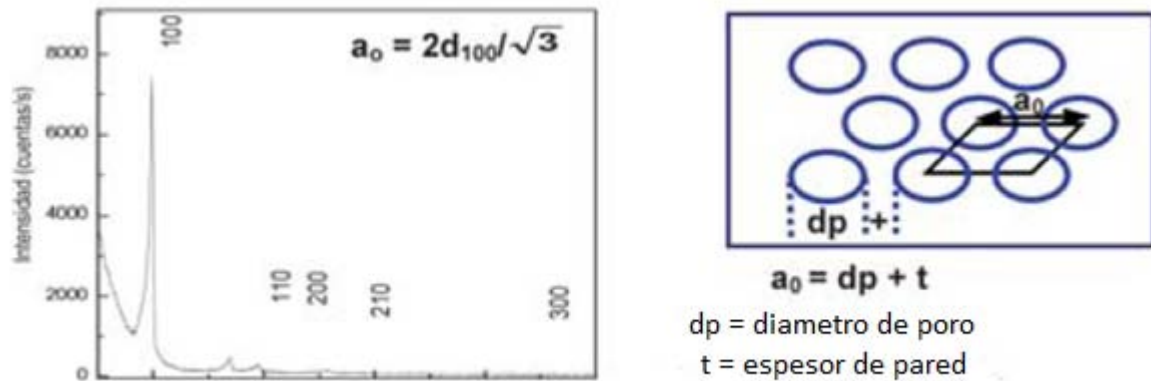


Figura 16. Cálculo del parámetro hexagonal y del espesor de pared en MCM-41 o SBA-15 combinando datos de difracción de rayos y adsorción de N_2

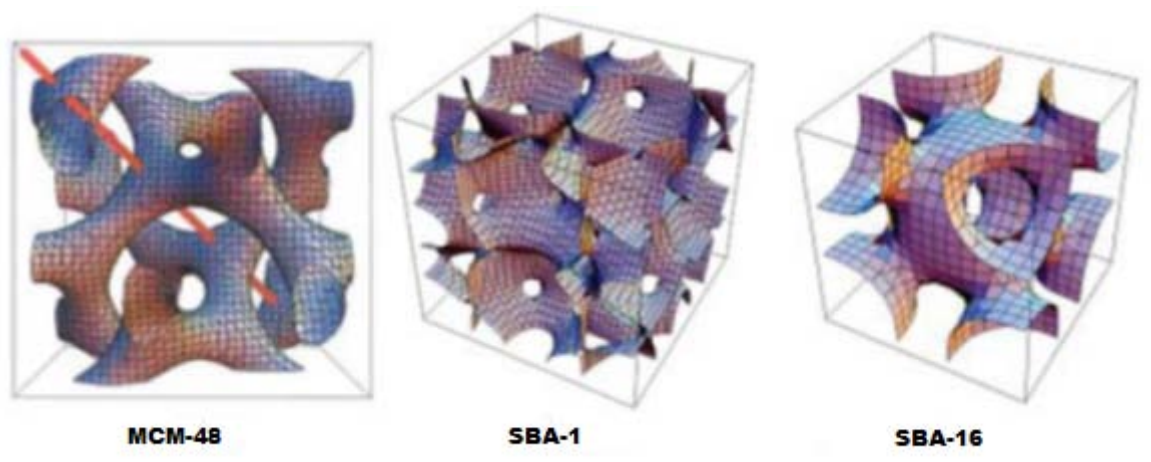


Figura 17. Representación esquemática de 3 tipos de simetría cubica de algunos materiales mesoporosos

2.11.3 Concepto de plantilla

El concepto principal para obtener bien definido y polisacatos estructurados es usar un surfactante templado como tensoactivador en vez de una reacción incontrolada. En general las moléculas lyotropicas del surfactante formen un cristal líquido por la agregación en la solución acuosa figura 18 [27, 28]. La estructura del cristal líquido también es llamada mesoestructura. Los parámetros importantes para la formación de la mesofase son: la temperatura critica miscelar (TCM),

concentración crítica miscelar (CCM) o el valor del pH de la solución. Dependiendo de estas condiciones, la estructura de la mesofase puede ser por ejemplo: esférica, cilíndrica, laminar, cubica o desordenada en la figura 18 se muestran algunos ejemplos de mesofases lyotropicas e cada sistema de cristal líquido están visualizados.

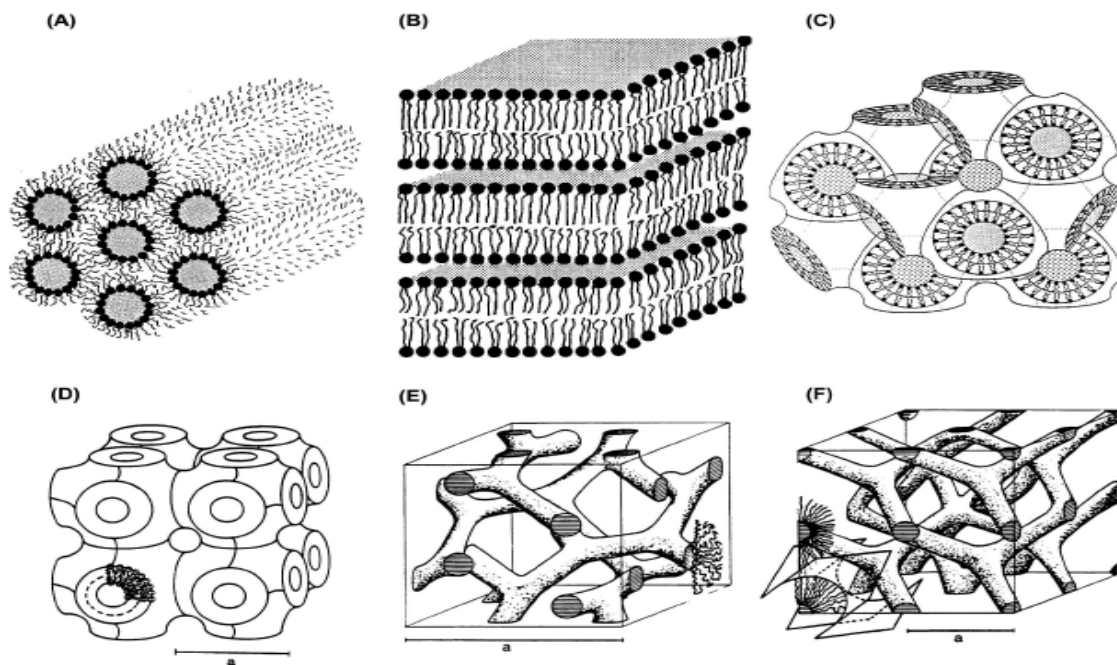


Figura 18. Ejemplos de estructuras lyotropicas de surfactante/sistema agua. A) Fase H_{II} Hexagonal, B) fase laminar, C) fase cubica, D) superficie de Schwarz ($Pm3m$), E) Fase cúbica bicontinua inversa $Ia3d$ en "rod-like" F) representación rod-like de la subfigura C, de Seddon y Templer [31]

2.12 Evolución en la síntesis de los materiales mesoporosos

La síntesis de estos materiales se divide generalmente en un período de la reacción, donde sobre todo ocurre la polimerización y un período de añejamiento (tratamiento hidrotérmico), donde las moléculas cristalizan en parte e intentan alcanzar un mínimo estable termodinámico. El período de la reacción es generalmente añadido bien todos los reactivos, mientras que el periodo de añejamiento estáticas. Las condiciones de la síntesis durante el período de la reacción a menudo se mantienen constantes. Otros parámetros como por ejemplo el pH-valor de la solución o los cosurfactantes causan una influencia en todos los pasos

implicados durante la formación de los materiales. También solamente los tensoactivadores relevantes, es decir bloque-copolimérico de Pluronic considerado [32, 33, 34, 35].

2.12.1 Evolución durante el periodo de reacción

Los microporos de las paredes internas de los materiales sintetizados usando Pluronic como tensoactivador se forman como resultado de la penetración (óxido de etileno) de las cadenas polivinílicas de PEO en dentro de la silica [36].

Galarneau y col, .2001 y 2003 [37, 38] estudiaron más intensamente la estructura de la formación miscelar de la mesofases hexagonal de la SBA-15 creada con el copolímero Pluronic P-123 bajas temperaturas alrededor de 60°C encontrando que la temperatura de síntesis es vital para el crecimiento miscelar y para una buena dispersión en el líquido.

La repulsión entre el PEO hidratado y las cadenas que llevan las micelas se encuentran a una distancia de por lo menos 3-4 nanómetros. Un aumento en la temperatura da lugar a una deshidratación parcial de las cadenas de PEO y a un volumen de disminución de la corona hidrofílica.

De tal modo el radio de la base de la micela aumenta según las indicaciones de la figura 19. Esto lleva a mesoporos más grandes en función de temperatura cada vez mayor [37, 38].

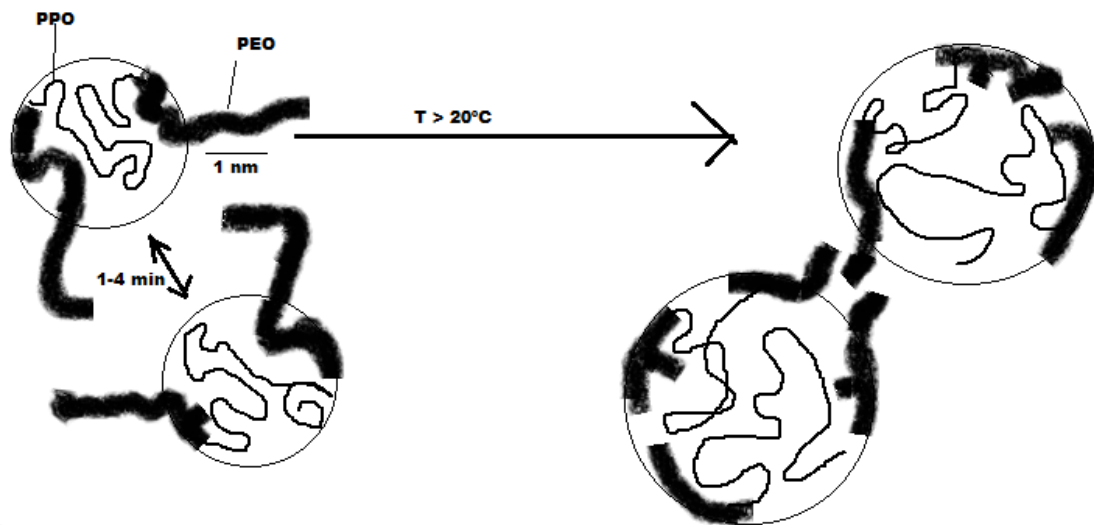


Figura 19. Representación esquemática de la deshidratación miscelar a $T > 80^{\circ}\text{C}$

En base a los experimentos paramétricos de la resonancia de electrón (EPR) y de la electrón spin-echo envelope modulation (ESEEM) usaron plantillas para hacer girar los electrones del copolímero de bloque, Ruthstein y col [39] propusieron un mecanismo de la formación de los materiales SBA-15 en la figura 20 muestran las etapas iniciales durante la formación de la síntesis. La reacción de la polimerización comienza dentro de los primeros minutos después de agregar la fuente del ácido y de silicio en la región hidrofílica de la corona de la solución (figura 20a). La disminución de la densidad del agua (figura 20b) lleva a una ampliación de la región de base de la micela y a la formación de agregados más grandes en la etapa de la figura 20 c. El grosor de la pared de silicio disminuye durante este proceso continuamente. Las cadenas de PEO del tensoactivador del copolímero de bloque fueron encontradas para ser ocluidas profundamente dentro de la pared de silicio durante este proceso. Según lo mencionado anteriormente estas cadenas son responsables de la generación de la microporosidad complementaria de las paredes internas.

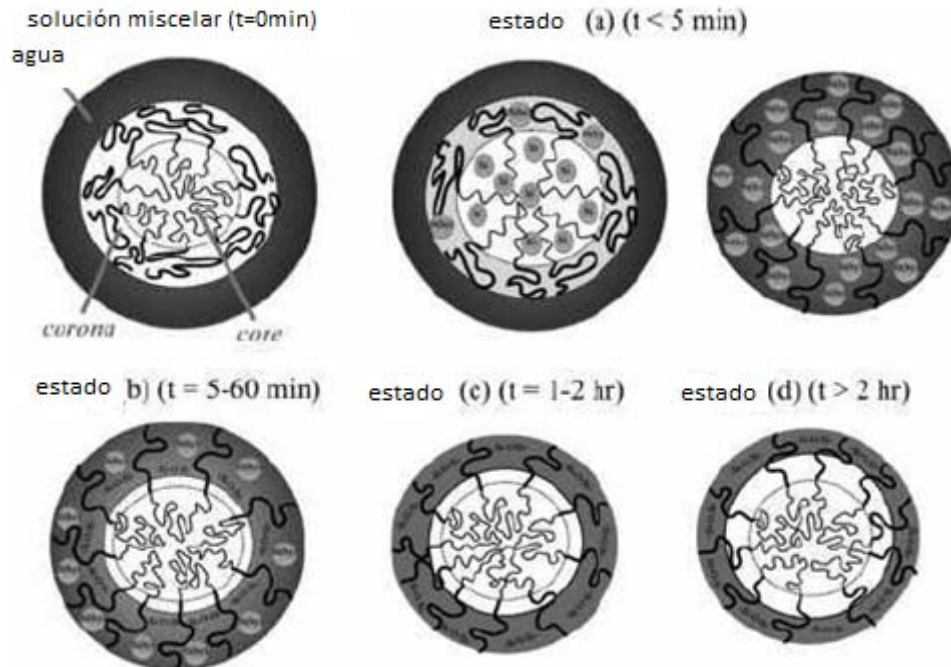


Figura 20. Modelo propuesto para las etapas iniciales para la formación de los materiales SBA-15. Las regiones oscuras son una representación de una alta concentración de moléculas de agua.

2.12.2 Evolución durante el periodo de añejamiento

Un incremento en la temperatura de añejamiento resulta en un incremento en el diámetro del mesoporo y una disminución del volumen de microporo debido a la deshidratación de los bloques de PEO, según lo observado durante el período de la reacción. Esto es así relativamente fácil adaptar estas características estructurales en función de la temperatura de añejamiento. El tiempo del proceso de añejamiento resulta da lugar a efectos similares. Los tamaños del mesoporos aumentan y el volumen del microporo de las paredes internas disminuye. Esto es principalmente debido a una mejor condensación de la estructura en función de estos parámetros [40]. Galarnau investigó detalladamente la influencia de la temperatura de añejamiento la porosidad de las paredes internas así como las conexiones entre micro- y los mesoporos de los materiales SBA-15. En la figura 15 se muestra una representación esquemática de la estructura SBA-15 [38].

Una temperatura de añejamiento de 35 a 60°C (figura 21A) demuestra solamente microporos en las paredes de la sílica pero ningunas interconexiones entre los canales mesoporosos. La corona de la micela parece ser demasiado gruesa para que las cadenas de PEO conecten una micela con otra. Se generan las primeras interconexiones cuando la temperatura se aumenta entre 80 y 100°C donde hay una interconexión en donde se forman (figura 21B) y en 130 °C no se deja ninguna interconexión microporosa entre los mesoporos (figura 21C). Para los materiales SBA-16 este mecanismo es probable, pero es importante observar, que el volumen de la corona de la micela del copolímero de bloque Pluronic F127 es mayor que el que está en el Pluronic P123 y así abasteciendo un espesor de pared y probablemente más interconexiones entre los mesoporos [38].

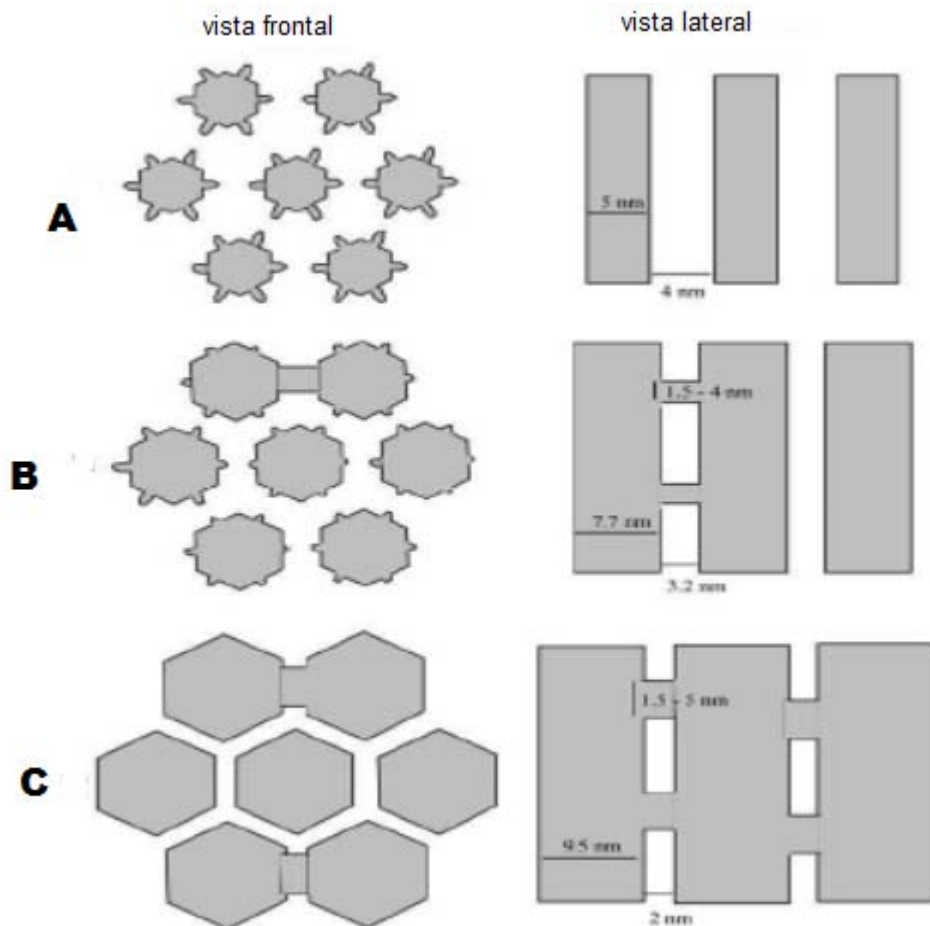


Figura 21. Representación esquemática de la estructura de poros de los materiales sintetizados de SBA-15 A) entre 35 y 60 °C, B) alrededor de 100 °C, a 130 °C

2.13 Estructuras mesoporosa tipo SBA-15

En los últimos años se ha hecho un gran avance en la síntesis y la aplicación de materiales mesoporosos, junto con la MCM-41, la SBA-15 y SBA-16 mesoporosas, son los materiales mesoporosos más investigados. Las siguientes propiedades contribuyeron a la fuerte popularidad de los materiales mesoporosos tipo SBA:

1. Pueden ser reproducibles y fácilmente preparados con un gran rango de temperatura (35 – 130 °C) usando tetraetilortosilicato o un silicato de sodio más barato.
2. Presentan rangos de tamaños de poro controlables de 5 a 30 nm.
3. Tienen un espesor de pared de poro (2 – 6nm.), que está a la cabeza en cuanto a mejorar estabilidad térmica e hidrotérmica.
4. Pueden exhibir una gran variedad de morfologías dependiendo de las condiciones de síntesis. (Sayari y colaboradores 2004) [43]

Con respecto a su estructura de poros, que se pensaba que estaba formada por espacios hexagonales al igual que la MCM-41, se ha encontrado que es más compleja. Estudios detallados de adsorción [43] han arrojado que además de tener mesoporos, la SBA-15 contiene una significativa cantidad de microporos. Además, el polímero templante puede ser removido en un solo paso.

Estudios han mostrado que si la temperatura de síntesis es alrededor de 80°C, los túneles conectores se convierten en mesoporos naturales. Cuando la SBA-15 preparadas a 80 °C es usada como templante, ordena las varillas y los canales mesoporosos de carbono con simetría hexagonal de dos dimensiones (Figura 22).

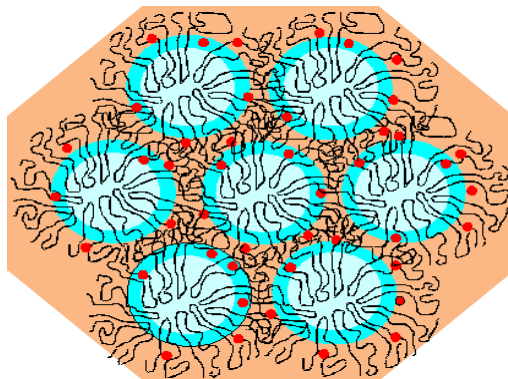


Figura 22. Mesoporo de la SBA-15

Los materiales mesoestructurados representan una nueva generación de sólidos porosos que se caracterizan por poseer poros regulares en el rango de tamaño de los mesoporos (2-50 nm) y susceptibles de modulación en función de las necesidades de cada aplicación mediante diferentes procedimientos de síntesis. Los materiales mesoporosos más antiguos y, por tanto, más estudiados son los denominados HMS (Highly Microporous Silicate), AlHMS (Aluminum substituted Highly Microporous Silicate) y los silicatos y aluminosilicatos MCM (Nombre dado por sus descubridores de Mobil).

Las características comunes de estos compuestos son su gran desarrollo superficial, sus estructuras de poro definidas y su gran capacidad para la adsorción de sustratos orgánicos lo que les confiere un gran potencial para su aplicación en procesos de tratamiento de efluentes. Los materiales con diámetros de poro superiores a 5 nm ofrecen una superficie accesible a la mayoría de los contaminantes orgánicos en fase acuosa y presentan, por tanto, nuevas perspectivas para su utilización en procesos de adsorción o catalíticos.

Gómez y col. (2005) [44] sintetizaron catalizadores del tipo Ni/SBA15 utilizando el método precipitación-deposición con cargas altas (10.3% peso) y dispersión de Ni, mostrando además una alta actividad en la hidrogenación de compuestos aromáticos, como naftalina y tetralina γ -Al₂O₃ era la única usada como

catalizador comercial de HDS. Muchas otras ayudas como SiO_2 , el carbón, los óxidos y los óxidos mezclados se han estudiado.

En épocas recientes, la atención se cambia de puesto a las zeolitas como Y, USY y los materiales mesoporosos como MCM-41, SBA-15 y los sistemas mesoporosos Al_2O_3 . Los catalizadores apoyados MCM-41 de CoMo se divulgan para exhibir actividades más altas para la conversión de los residuos del benzotiofeno y del petróleo.

C. Song y Reddy (1996) demostraron que CoMo/MCM-41 es substancialmente más activo que los catalizadores CoMo/g- Al_2O_3 en los altos cargamentos del molibdeno [45].

Vradman y Col. (2003) divulgaron actividades más altas para HDS y la hidrogenación usando los catalizadores Ni-W-S/SBA-15 [46].

Lee y col en (1988) investigaron sobre nuevos materiales alternativos ha despertado un especial interés en la preparación de compuestos cerámicos, tales como nitruros y carburos de metales de transición cuyas áreas específicas son muy altas [47].

Estos materiales poseen una resistencia mecánica y una actividad catalítica potencial para su aplicación en procesos de hidrotratamiento. Dentro de este tipo de materiales, los más promisorios son los carburos y nitruros de molibdeno y tungsteno por sus propiedades mecánicas y su actividad comparada con un catalizador comercial (Nagai y col, 1997, Miyao y col, 1997) [48, 49].

Estudios detallados de adsorción han arrojado que además de tener mesoporos, la SBA-15 contienen una significativa cantidad de microporos. Además, el polímero templante puede ser removido en un en un solo paso. Otros estudios han

mostrado que si la temperatura de síntesis es alrededor de 80°C, los túneles conectores se convierten en mesoporos naturales (Park D y col 2003) [50]

Estudios divulgados por J. Am Chem y col (1998) mencionan que cuando la SBA-15 se prepara a 80 °C son usadas como plantilla, ordena las varillas y los canales mesoporosos de carbono con simetría hexagonal de dos dimensiones. También fue especulado que cuando la temperatura de la síntesis es baja, es decir entre 30 y 40 °C, las paredes del poro son demasiado gruesas (4 nm) para que los canales microporosos conecten realmente mesoporos cilíndricos adyacentes. En detalle, fue encontrado que las sales inorgánicas tales como KCl, NaF y NaCl tienen la capacidad de inhibir la formación de microporos durante la síntesis de SBA-15 [51].

Humphrey H. P. Yiu y col en el 2001 [52] prepararon SBA-15 y SBA-15 funcionalizada con grupos de propitiol para los usos en catálisis enzimática, que proporciona que la enzima este ligada fuertemente al sólido. Para los sólidos mesoporosos puros de silicio la atracción está relativamente débil, y significativa de la enzima. Además los propios estudio de la tripsina apoyado en SBA-15 funcionalizada con una gama de grupos, cadenas laterales del propitiol fue encontrada para dar el mejor funcionamiento en términos de retención y especímenes de la enzima para la hidrólisis. También se demuestra que la presencia de los grupos de tiol aumenta fuertemente la fuerza de la interacción sobre el de SBA-15 sin funcionalizar de modo que la mayor parte de la adsorción en el caso anterior es irreversible bajo condiciones adoptadas.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier fotoacustica (FT-IR/PAS) se ha enfocado recientemente en la simplificación de los procedimientos y de la eliminación experimental y de las algunas desventajas espectrales hace esta técnica muy útil. Los materiales de alta superficies, a menudo de 1000 m²/g, hace que los materiales mesoporosos sean potencialmente atractivo para soportes de catalizadores y adsorbentes (E. B. Celer y col 2006) [53].

R.M Grudzien 2006, menciona que los materiales SBA-15 son preparados por la policondensación sol-gel de la a partir de fuentes de silicio en presencia de moléculas grandes a partir de tribloques de copolímeros el esquema de la síntesis se presenta en la figura 23. Las características estructurales y superficiales de los materiales del silicio se pueden templar fácilmente por el uso de las condiciones apropiadas de la síntesis. La ventaja muy importante con la síntesis de sol-gel de la SBA-15, así como otros materiales, es que tiene la posibilidad de introducir dentro de su estructura grupos orgánicos durante o después de la síntesis [54].

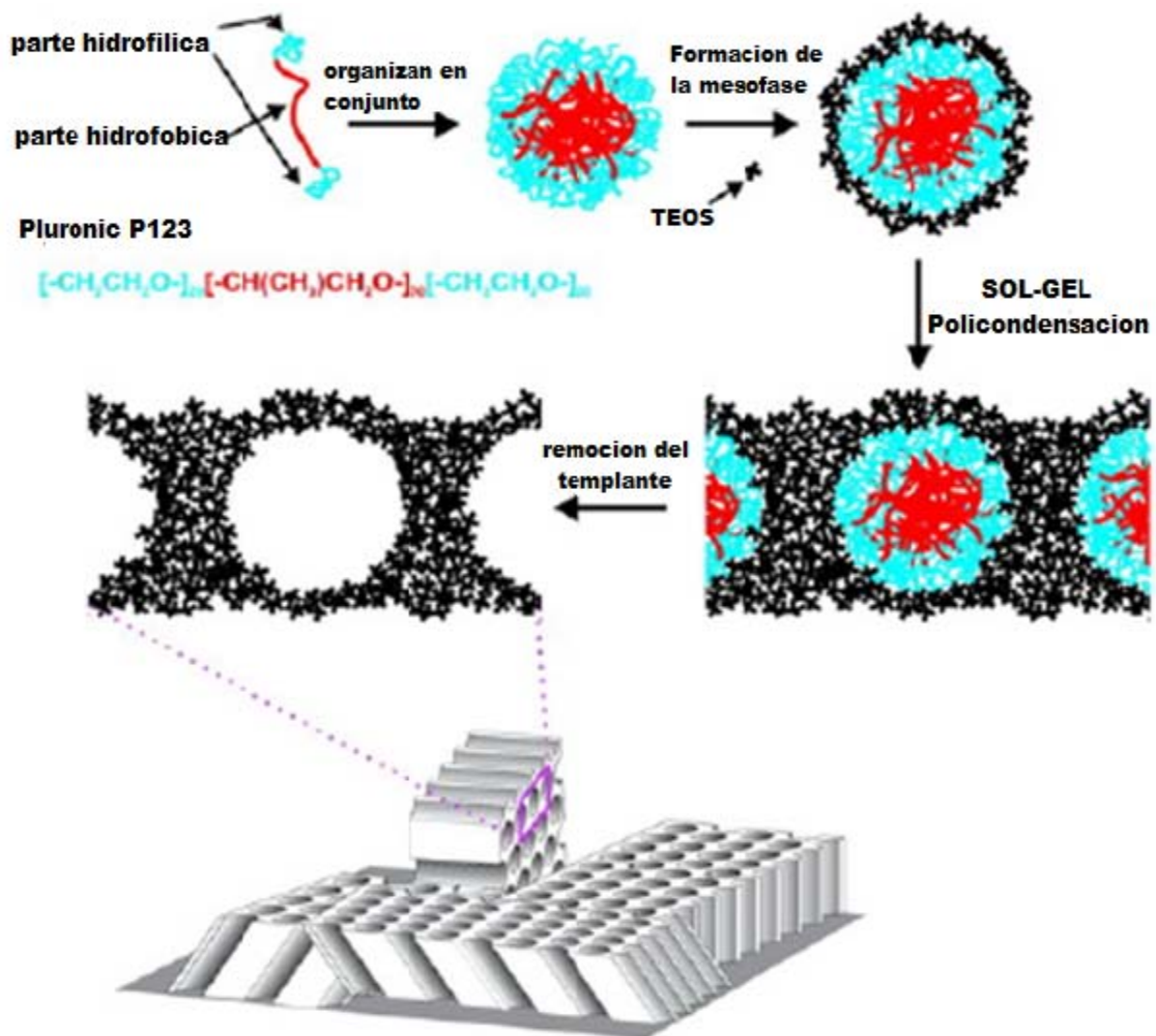


Figura 23. Formación de los poros de la SBA-15

Zhao y col 1998, mencionan que para sintetizar los tamices moleculares de silicio de la estructura mesoporosa de la SBA-15, se sintetiza usando polivinílico (óxido del alquílano) los copolímeros amfílicos no iónicos del triblock como agentes de estructuración de orientación se sintetizan bajo condiciones ácidas [33].

J.S Beck 1992, J. S. Lettow 2000, M. Kruk 2000, W. W Lukens 1999 Y. h Yue 2000, C.H Ko 1996 mencionan que el diámetro del poro de SBA-15 puede ser controlado uniformemente sobre ± 12 nanómetro que exceden el límite típico del tamaño del poro para MCM-41. El material SBA-15 atrae la atención debido a sus mesoporos grandes (típicamente 8 nanómetros), que son convenientes como anfitriones para las nanopartículas o las moléculas de proteína simples, y de su pared más gruesa (un constante más grande de la unidad-célula) que la MCM-41. La síntesis, la funcionalización, la caracterización, y los usos de SBA-15 han sido blancos de la investigación reciente. El material SBA-15 es caracterizado lo más fácilmente posible por rayos-X mediante patrones de difracción (XRD) y por espectroscopia de transmisión (TEM) una segunda característica es su estructura hexagonal. La misma simetría hexagonal, $p6mm$, de SBA-15 y de MCM-41 puede llevarnos a asumir eso ambos materiales se construyen con canal como canales 1-D. Sin embargo, los estudios recientes precisaron que los dos materiales mesoporos podrían tener diversas conectividades del canal. Las isothermas de la adsorción del nitrógeno indican la presencia de poros con los diámetros menos de 3.4 nanómetro en SBA-15 mientras que tales poros no fueron encontrados en MCM-41 [28, 55, 56, 57, 58, 59].

Shih-Chieh Chang and Michael H. Huang 2008 estudiaron la preparación de las nanoestructuras de nitruro de indio por lo que han comenzado a recibir la mayor atención en los recientes años, porque tiene características ópticas buenas haciéndolo potencialmente útil para los usos en los transistores de alta velocidad y dispositivos opto-eléctrico. El oxígeno en el nitruro de indio policristalino puede ensanchar el poro el cual podrá tener un transporte químico térmico de vapor y el método de la deposición bajo flujo del amoníaco ha estado extensamente utilizado. El mecanismo

de la solución líquido-sólido se ha utilizado para crecer fibras del nitruro de indio soportado en SBA-15 que dan entre de 100-1000 nanómetro en longitud del azido-indio precursores en 203°C. A pesar de estos esfuerzos, el crecimiento controlado de los nanotubos relativamente uniformes del nitruro de indio con los diámetros de algunos nanómetros y longitudes de diez nanómetros todavía no se ha alcanzado. La estructura de los materiales mesoporoso tipo SBA-15 permiten el crecimiento de las nanoestructuras y de tamaño-controlados del nitruro de indio, que son típicamente difícil de hacer usando otras rutas sintéticas [60].

2.14 Estructuras mesoporosa tipo SBA-16

La SBA-16 es una silica porosa con canales mesoporosos de 5 a 15 nm con arreglo tridimensional centrado en un cuerpo cubico [61, 62]. La estructura de SBA-16 puede ser descrita por una superficie mínima periódica triple de I-WP (cuerpo centrado) [62]. La mesofase también puede ser una superficie mínima periódica triple. Cada mesoporo está conectado a 8 mesoporos colindantes para la SBA-16 que se puede representar mediante la figura 24.

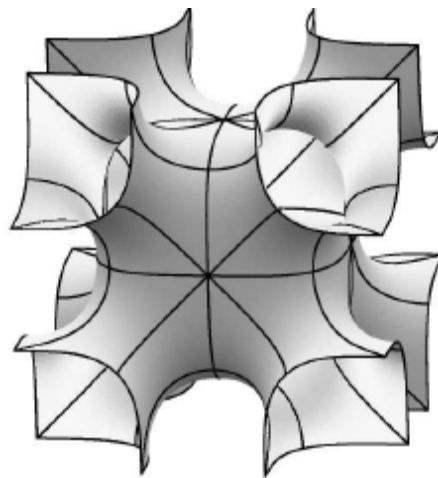


Figura 24. Representación básica del material mesoporoso SBA-16 representada por Brakke [63]

Rafal y col 2005 diseñaron un método efectivo para remover el templante en el cual combinaron extracciones y luego calcinaciones a diferentes temperaturas. Por otro lado solamente calcinaciones oscilaron entre 200°C hasta 700°C encontrando

que con solo hacer la calcinación sin la extracción la temperatura óptima para obtener un área grande fue de 300°C, en cambio la temperatura optima de calcinación con extracción fue de 350°C en estos dos casos para remover el templante las distribuciones de poro fueron bimodales ver figura 25 [64]

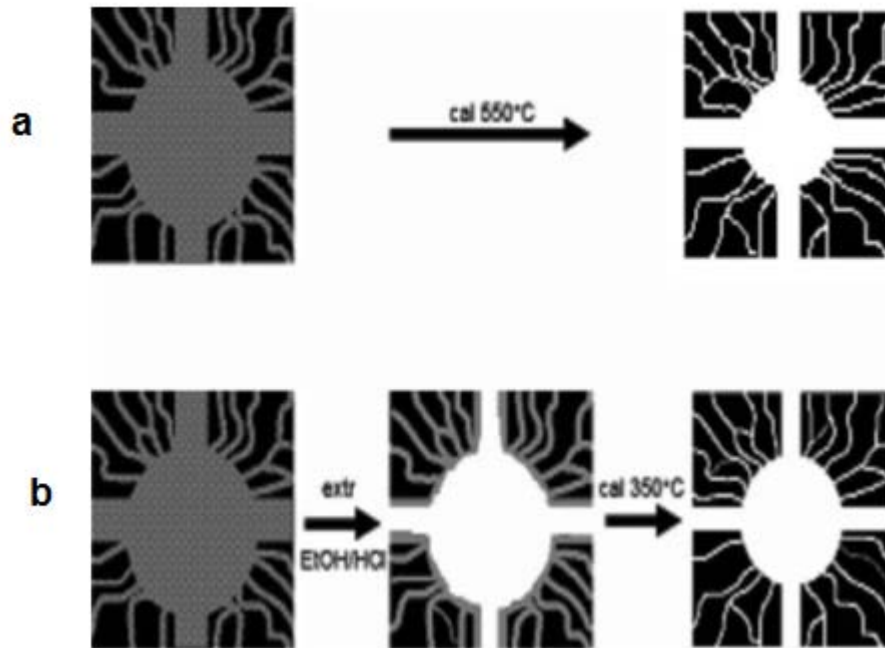


Figura 25. Representación esquemática de la remoción del templante en la síntesis de la SBA-16 por dos diferentes métodos usando calcinación (a) y otro combinando extracción y luego calcinación (b)

Hwang y col 2004 sintetizaron por reacciones microondas silicatos mesoporosos SBA-16 con arreglo rombododecaedro o decaoctahedro usando silicatos de sodio como fuente de silica y copolímero tribloque F127 como agente estructurante direccional. Los parámetros de síntesis tales como el tiempo de agitación después de la reacción de microondas, el tiempo de reacción de microondas y la temperatura fueron sistemáticamente variadas y sus influencias sobre la estructura y morfología las evaluaron. El tiempo de agitación y la temperatura de reacción gobernaron la estructura del producto y el tiempo de reacción el tamaño de partícula y morfología a través de este estudio establecieron las condiciones óptimas para la alta cristalinidad de la SBA-16 con forma

rombododecaedro con un tiempo de agitación de 30 min y una irradiación de 120 min a 373 °K [65].

2.15 Soportes Ti-SBA

J.C Amezcua y col en el 2005 concluyeron que altas cargas Ti sobre la estructura del soporte SBA-16 lo cual no tuvieron una degradación considerable en la estructura inicial del DBT, además Ti-SBA se puede sintetizar por varios métodos (injertado químico e impregnación por humedad incipiente). Lo cual hace que las características de los soportes cambien dependiendo del método de preparación que se utilice [66].

S. Perathoner y col en el 2006 sintetizaron SBA-15 con distintas cargas de titania y diferentes tipos de síntesis de Ti-SBA-15. Encontraron que a una carga alta de TiO_2 esta obstruye los canales de la SBA y por consiguiente reduce el área específica, además de que realmente el TiO_2 se incorporaba dentro del poro, por lo que se ayudaron de un XPS y de IR de difracción difusa ya que estos se basan sobre lo que hay dentro de la estructura [67].

Ergun y col en el 2007 sintetizaron Ti-SBA-15 mediante el método de sol-gel encontrando que a cargas bajas de Ti observadas a bajo ángulo observaron la formación de la fase rutilo que fue más abundante y que a altas cargas de Ti (0.20) encontraron la fase anatasa más abundante y que a su vez ya sea altas o bajas cargas de TiO_2 el área superficial de la SAB-15 causaron un decremento ligero [68].

La modificación de soportes de SBA-15 con especies oxidadas de Ti o Zr mediante el injertado químico resultan en materiales con atractivas características texturales y notable estabilidad térmica. La aplicación de nuevos materiales SBA-15 modificados con TiO_2 o ZrO_2 como soportes catalíticos proporcionan una buena dispersión de Ni y Mo en su estado oxidado y sulfurado, lo que resulta en

catalizadores de HDS con alto desempeño para la remoción de azufre de compuestos dibenzotiofenicos refractarios (Gutiérrez 2006) [69]

2.16 Catalizadores de Hidrodesulfuración

La mayoría de los catalizadores más empleados en el proceso de hidrodesulfuración están formados por composiciones de varios metales de transición (Ni, Co, Mo, W) unidos a un soporte sólido (Al_2O_3 , SiO_2 , otros óxidos, zeolitas y mezclas de óxidos como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$).

Los catalizadores convencionales industriales usados en HDS están constituidos por sulfuros metálicos de CoMo, NiMo o NiW, ya que usualmente son más activos en su forma de sulfuros que en la de óxidos, depositados en alúminas con un área específica entre $200\text{-}300\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, en los que la distribución porosa se selecciona para proporcionar una máxima actividad y estabilidad.

Babichy Moulinjen el 2003 mencionan que el desempeño de la HDS en términos de nivel de desulfuración, actividad y selectividad depende de las propiedades específicas del catalizador (concentración de las especies activas, propiedades del soporte, ruta de síntesis), condiciones de reacción (sulfuración, temperatura, presión parcial de H_2 y H_2S), naturaleza y concentración de los compuestos de azufre presentes en la corriente de alimentación, y del diseño del proceso y reactor [70].

Los catalizadores de HDS son normalmente empleados como extrudidos o pellets, de tal forma que es cuidado tanto el tamaño de partícula como la geometría por tener una importante influencia en los factores de diseño de procesos, especialmente para las alimentaciones más pesadas, donde las velocidades de reacción están limitadas por la difusión de reactivos y productos.

La investigación sobre nuevos materiales alternativos ha despertado un especial interés en la preparación de compuestos cerámicos, tales como nitruros y carburos de metales de transición cuyas áreas específicas son altas. Estos materiales poseen una resistencia mecánica y una actividad catalítica potencial para su aplicación en procesos de hidrotratamiento. Dentro de este tipo de materiales, los más promisorios son los carburos y nitruros de molibdeno y tungsteno por sus propiedades mecánicas y su actividad comparada con los catalizadores comerciales (Nagai y col, 1997, Miyao y col, 1997) [48, 49].

La hidrodesulfuración del 4,6 DMDBT sobre un catalizador comercial de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se estudió en un reactor de flujo multifase. Dos diferentes sitios activos existen sobre la superficie de catalizador: sitios para la hidrogenólisis y sitios para las reacciones de hidrogenación. La superficie de reacción entre los reactantes adsorbidos y 2 átomos de hidrógeno adsorbidos competitivamente fue el paso para la determinación de la velocidad para ambas tipos de reacciones (Valérie Vanrysselberghe y col 1998) [71]

La selectividad en las reacciones de HDS del 4,6 DMDBT en decano conteniendo una cantidad dominante de naftaleno se estudió sobre mezclas de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y su actividad la compararon con catalizadores de CoMo , NiMo y $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Las mezclas presentaron una excelente actividad para el HDS del 4,6 DMDBT a través de su hidrogenación selectiva sin hidrogenación en exceso de la estructura del aromático.

Los catalizadores de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ estudiados en el trabajo de Takaakilsido y col 1996 [72] fue inferior a la mezcla para la HDS del 4,6 DBT porque la actividad de la hidrogenación del primer catalizador está hacia la dirección del aromático mientras que el segundo catalizador es inferior en la actividad de la hidrogenación para 4,6-DMDBT.

2.17 Carburos

La síntesis de los carburos se realiza generalmente a partir de carbono elemental con el elemento, su óxido o su carbonato a elevadas temperaturas en una reacción en sólido. Los carburos iónicos tienen un carácter fuerte de sal y se forman sobre todo a partir de los elementos de los grupos I y II de la tabla periódica. Todos estos elementos son muy electropositivos y el carbono tiene por lo tanto una carga negativa.

Los carburos covalentes se forman entre el carbono y elementos con aproximadamente la misma electronegatividad. Estas sustancias suelen ser muy duras debidas a los enlaces covalentes formados en las tres dimensiones. Se utilizan por ejemplo como materiales abrasivos o como recubrimientos en piezas que tienen que resistir abrasiones mecánicas. El carburo de silicio se utiliza también como soporte para catalizadores debido a su alta resistencia y buena conductividad térmica.

Estos carburos se forman con metales de transición como el wolframio o el titanio. A menudo no tienen una estequiometría definida. Esto se debe a que el carbono ocupa posiciones libres tetraédricas en la estructura del metal. Las sustancias formadas se caracterizan por su elevada resistencia mecánica y térmica (puntos de fusión típicamente del orden de unos 3000 a 4000 °C) y se utilizan en la elaboración de utensilios de cerámica y de maquinaria.

Uno de los primeros trabajos realizados con carburos fue hecho por Volpe y Boudart en 1985 quienes sintetizaron el MoC_x y WC_x a partir del Mo_2N y W_2N , demostrando que el nitrógeno puede ser sustituido por el carbón cuando se reduce en una atmósfera de amoníaco, utilizando el método de temperatura programada obteniendo áreas específicas arriba de 200 m^2/g [73].

Aegerter y col. (1996) demostraron que el MoC/Al₂O₃ muestra una alta actividad en la hidrodesulfuración del tiofeno comparado con el catalizador comercial de sulfuro Mo/Al₂O₃, esto debido a la formación de una capa de sulfuro de Mo que se forma sobre la superficie del carburo de Mo [74].

Dolce y col. (1997) encontraron que el catalizador de carburo de molibdeno no soportado es más selectivo a la obtención de 2,3 dihidrobenzotiofeno y a etilbenzeno en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno, el cual fue comparado con el catalizador comercial de Al₂O₃ [75].

Li S. y col. (1998) [76] investigaron la transformación de óxidos de molibdeno a carburos mediante el método de Reducción a Temperatura Programada (TPR) a través de mezclas de CH₄/H₂ y CO/H₂, encontraron que sigue una ruta no topotáctica para la formación de βMo₂C de estructura hc. Afirmaron que para que la síntesis siga una ruta topotáctica requiere que la carburización ocurra en la etapa inicial de la reducción para formar fases intermedias que contengan C a bajas temperaturas.

Choi J. S. y col. (2000) [77] reportaron que el grado de carburización afecta la densidad de sitios ácidos en la superficie del Mo₂C y que la cantidad de hidrocarburo en la mezcla con H₂ en la carburación es otro factor que afecta la estructura del carburo.

Para que cualquier reacción de hidrotratamiento se lleve a cabo, el catalizador debe ser capaz de adsorber H₂ en su superficie, activarlo y transferirlo a las moléculas de reactante. La figura 26, muestra el modelo de oxicarbonitruro de Mo propuesto por Miga y col. (1999) [78]. En la representación esquemática de este modelo se aprecia claramente como los sitios ácidos, metálicos y bifuncionales, pueden ser sitios potenciales para la activación de H₂

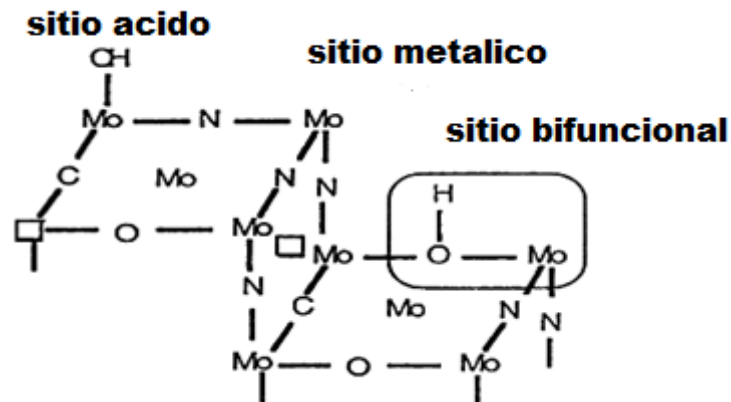


FIGURA 26. Sitios ácidos (OH), metálicos (Mo) y bifuncionales del modelo $(\text{MoOxNy})\text{C}$ propuesto por Miga y col [79]

2.18 Sulfuros

Un sulfuro es la combinación del azufre (número de oxidación -2) con un elemento químico o con un radical. Hay unos pocos compuestos covalentes del azufre, como el bisulfuro de carbono (CS_2) y el sulfuro de hidrógeno (H_2S) que son también considerados como sulfuros. El sulfuro (S^{2-}) suele ir combinado con otro elemento químico, así entonces, se llamará sulfuro de hidrógeno (H_2S), no hay que confundirlo con el bisulfuro (S_2^{2-}) ni con el hidrogeno sulfuro o bisulfuro que es lo mismo (HS^-) dado que este último es un anión ácido.

Uno de los sulfuros más importantes es el de hidrógeno. Este compuesto es un gas con olor a huevos podridos y es altamente tóxico. Pertenece, también a la categoría de los ácidos por lo que, en disolución acuosa, se le denomina ácido sulfhídrico. En la naturaleza, se forma en las zonas pantanosas y en el tratamiento de lodos de aguas residuales, mediante transformaciones anaeróbicas del azufre contenido en las proteínas o bien por reducción bacteriana de sulfatos. Se desprende también en las emisiones gaseosas de algunos volcanes y es asimismo un subproducto de algunos procesos industriales.

Cid y col. (1999) encontraron que los catalizadores CoMoS/MCM41 son selectivos hacia hidrogenación e hidrodeseintegración comparados con CoMo/Al₂O₃ siendo activos en HDS [79].

Los catalizadores soportados en MCM41 son más activos que los de alúmina pura Sampieri y col. (2005) prepararon catalizadores de MoS₂/SBA15 y MoS₂/MCM41 con cargas de Mo de hasta 14% y 20% respectivamente sin daño serio en la estructura del soporte las cuales fueron probadas en la hidrodeseintegración (HDS) de dibenzotiofeno encontrándose para el soporte SBA15 un incremento lineal en la actividad de HDS con el aumento de las cargas de Mo [80].

La estructura cristalina del disulfuro de molibdeno es hexagonal; en la naturaleza el MoS₂ se encuentra como molibdenita. La estructura se forma mediante capas de Mo (o W en su caso) rodeadas por capas de S, como se muestra en la figura 27.

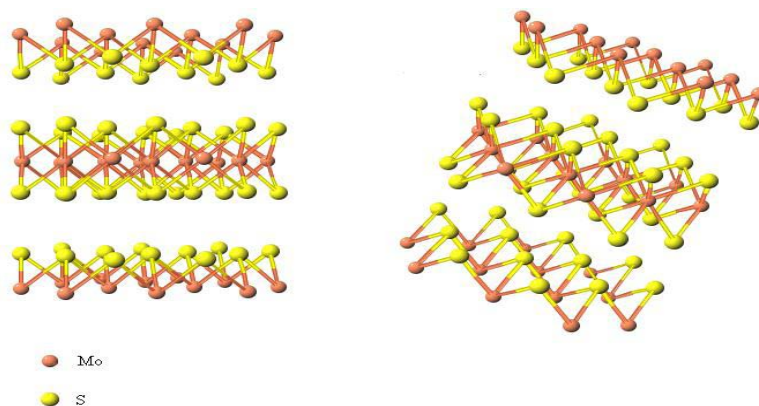


Figura 27. Estructura cristalina hexagonal del MoS₂ [81].

Sin embargo, los sulfuros metálicos presentan actividades bajas en la hidrogenación, con bajos niveles de actividad por sitio y temperaturas de operación relativamente elevadas, donde las limitaciones termodinámicas se hacen cada vez más evidentes.

Guo y col (2007) estudiaron el efecto promotor de un soporte ácido sobre la hidrodesulfurización del 4,6-dimetildibenzotiofeno comparando su actividad y selectividad con catalizadores Pt/HZSM-5, Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt/SBA-15, para hidrogenar el 4,6-DMDBT los cuales dieron mejor efecto hidrogenante fueron los soportados con γ -Al₂O₃ y SBA-15 [82].

Wang y prins en el 2009 determinaron las constantes de velocidad de todos los pasos de reacción en la hidrodesulfurización de dibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno y sus intermediarios sobre catalizadores de NiMoS/ γ -Al₂O₃. El promotor de níquel desulfurizo las bandas de C-S cercas de los radicales alquilo, por lo que estos radicales impedían bien la desulfurización promoviendo la hidrogenación [83].

Sakanishi y col (1999) determinaron la cinética y el mecanismo de hidrodesulfurización del 4,6 DMDBT uno de los compuesto de azufre refractarios en el petróleo mediante catalizadores de NiMoS/C. Los catalizadores de NiMo/C exhibieron alta actividad para la HDS del 4,6 DMDBT a temperaturas relativamente altas de 340 a380 °C que la de un catalizador comercial de NiMo/ γ -Al₂O₃. La ruta principal fue la de desulfuración directa en estos rangos de temperatura. La reacción principal a 300 °C se encontró que fue hidrogenativa sobre el mismo catalizador produciendo 3,3 metilciclohexiltolueno, la desulfuración directa fue inhibida por la coexistencia de H₂S sin tener en cuenta la temperatura de reacción por lo que la red reaccional se presenta en la figura 28 [84].

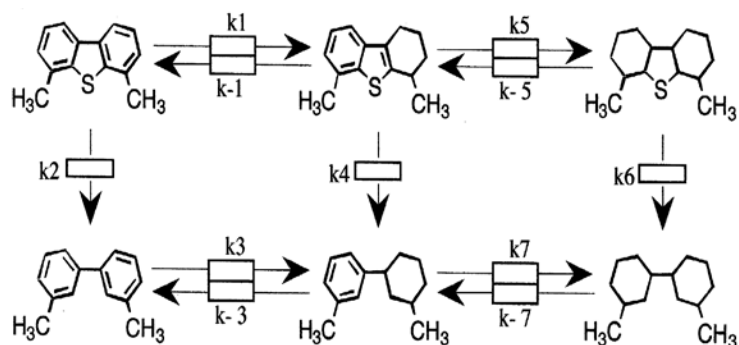


Figura 28. Red reaccional del 4,6 DMDBT propuesta por sakanashi y col [84]

Se prepararon sulfuros y carburos de NiMo soportados en sílicas mesoporosas del tipo SBA-15, SBA-16, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16 con una relación atómica Ni/ Ni + Mo =0.3, todos estos catalizadores fueron dopados con fósforo, estas relaciones fueron obtenidas de trabajos realizados con anterioridad, uno de ellos es el de Reyes de la Torre (2001) [85], quien estudió una serie de carburos bimetálicos de NiMo, NiW y CoMo másicos y soportados en γ Al₂O₃ con relaciones atómicas de 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9, estos catalizadores fueron probados en HDS de tiofeno. Otro trabajo fue el de Santillán Vallejo [86] quien sintetizó carburos y nitruros de NiMo y CoMo con relaciones atómicas de 0.5 y 0.3 respectivamente, soportados en γ Al₂O₃ dopados 2, 1.5, 1 y 0.5% en peso de fósforo. Los catalizadores que mostraron mejores resultados en HDS de DBT fueron los que tenían un contenido de fósforo de 1.5 % en peso.

III. PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo se realizó el estudio de sulfuros y carburos de NiMo modificados con fósforo así como la modificación del soporte con Ti como también la dispersión en diferentes soluciones acuosas. Los materiales fueron dopados con fósforo a 1.5 % en peso. La síntesis de los catalizadores abarca desde la preparación de los soportes, impregnación de los metales, impregnación del fósforo, hasta la obtención de los sulfuros y carburos como se muestra en la figura 29 donde se presenta el diagrama de flujo general de la síntesis de los materiales y en la tabla 9 donde se presentan las nomenclaturas de estos.

Los reactivos que se utilizaron fueron los siguientes: nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como fuente de Níquel, heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) como fuente de molibdeno, fosfato diamónico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) como fuente de fósforo, una mezcla de metano-hidrógeno (CH_4/H_2) como fuente de carbón en la obtención de los carburos y una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ para obtener los sulfuros.

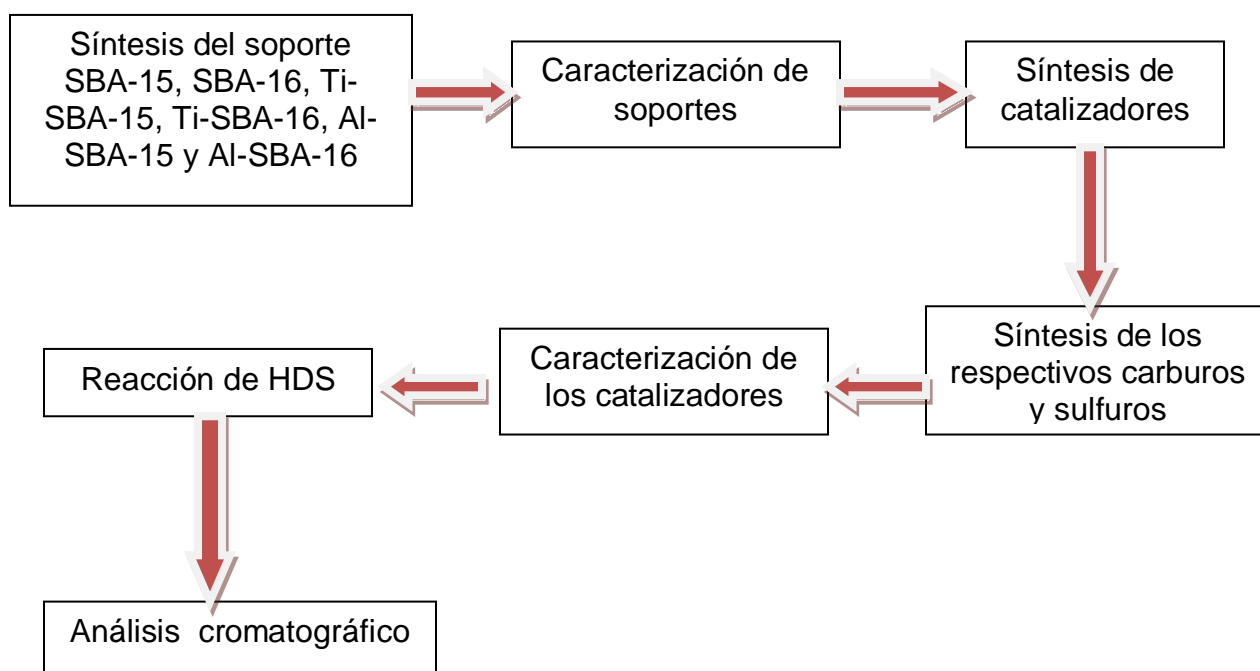


Figura 29. Diagrama de flujo general de la síntesis, reacción y análisis de resultados de los catalizadores.

Tabla 9 Nomenclatura de los carburos y sulfuros con P=1.5% en peso

MATERIAL	DESCRIPCION
S15	Soporte mesoporoso fase hexagonal tipo SBA-15
TS15	Soporte mesoporoso con Ti mediante injertado químico
S16	Soporte mesoporoso fase cubica tipo SBA-16
TS16	Soporte mesoporoso con Ti mediante injertado químico
CNMS15	Carburo de Níquel Molibdeno soportado con SBA-15
CNMTS15	Carburo de Níquel Molibdeno soportado con TiSBA-15
CNMS16	Carburo de Níquel Molibdeno soportado con SBA-16
CNMTS16	Carburo de Níquel Molibdeno soportado con TiSBA-16

3.1 síntesis de soportes

3.1.1 Síntesis de la SBA-15

La síntesis del material mesoporoso SBA-15 se realizará en medio ácido, a partir de soluciones claras (TEOS/H₂O) y Pluronic123 ([OE]₂₀-[OP]₇₀-[OE]₂₀) según el siguiente procedimiento:

1. Se pesó 4 g de Pluronic P123 y se disolvió en 140 ml de H₂O. Posteriormente se agregó 7.5 ml de HCl. La solución se calentó a 45° C y se agitó de 2 a 3 h.
2. Se adicionó 9.6 ml de TEOS gota a gota sin agitación luego se dejó reposar con agitación durante un periodo de 24 horas.
3. Se colocó en la estufa a una temperatura a 90° C durante 24 horas. Al término de esto el sólido formado fue filtrado y lavado luego se secó por completo durante 12 hr.
4. Fue calcinada a 120°C durante 1 hr y después a 550° C durante 6 h en flujo de aire
5. Se colocó después en viales para su caracterización posteriormente se identificaron la fase característica para poder impregnarlos con los metales con los cuales se trabajaron

3.1.2 Síntesis de la SBA-16

La síntesis del material mesoporoso SBA-16 se realizara en medio acido a partir de soluciones de Pluronic P127 según el siguiente procedimiento descrito a continuación:

1. Se pesó 2 g de pluronic F127 y se pesó 7.05 g de NaCl y se disolvió en 80 ml de HCl 0.5 molar a 40°C en agitación constante hasta la disolución total.
2. Se agregaron 8.4 g de TEOS gota a gota sin agitar.
3. Se agito la solución por 2 hrs a 40°C.
4. Se secó a 90°C durante 24 hr,
5. Se lavó y filtro la suspensión con H₂O desionizada.
6. Se dejó secar a 80°C por un lapso de 12 hr.
7. En un equipo Soxhlet se llevó a cabo la remoción del templante utilizando 200 ml de ETOH y 4 ml de HCL al 36% por cada gramo de SBA-16 a una temperatura de 60°C por un lapso de 24 hr
8. Luego se secó la muestra a 80°C por un lapso de 24 hr.
9. Finalmente se calcino a 120°C durante 1 hr y después a 550° C durante 6 h en flujo de aire
10. Se colocaron en viales para su caracterización, posteriormente se identificaron las fase característica para poder impregnarlos con los metales con los cuales se trabajaron.

3.1.2 Ti-SBA

1. Se pesó 0.0145 g isopropoxido de titanio IV (Ti(i-PrO)₃)
2. Se pesó 0.1258 g de SBA 15 o SBA 16 según el caso

3. Se disolvió el $(\text{Ti}(\text{i-PrO})_3)$ con la cantidad requerida de SBA en 60 ml de etanol (La SBA se secó antes de disolverse a 80°C por 3 hr o a 120°C por una hr).
4. Se agitó por 24 hrs a Temperatura ambiente. (todo esto se hace en una cámara inerte).
5. Luego se hicieron lavados con el mismo solvente para remover el exceso de isopropoxido e inmediatamente después se lavó y se filtró con el mismo solvente esto para que no queda residuos del material en el embudo.
6. El sólido obtenido se pasó a la estufa a 90°C por 24hrs,
7. Luego se calcinó a 550°C por 360 min con una rampa de $4^\circ\text{C}/\text{min}$

3.2 Impregnación de metales NiMo

La impregnación se realizó mediante la técnica de humedad en exceso para obtener los óxidos precursores mediante una solución de $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 4:1 y las sales de los metales ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) con la concentración deseada

1. Se pesó 1g de soporte a utilizar
2. Luego se mezcló con una solución de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 4:1
3. Se agitó hasta que se disuelva
4. Se pesó la cantidad requerida de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ luego se agregó a la solución de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ y se calentó hasta la evaporación y se secó por una hora
5. Se pesó la cantidad requerida de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ luego se agregó a una nueva solución de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ en el cual anteriormente había $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y el soporte, se calentó hasta la evaporación y se secó por una hora
6. Se pesó la cantidad requerida que represente el 1.5% en peso de fosforo luego se agregó a una nueva solución de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ en el cual

anteriormente había $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el soporte, se calentó hasta la evaporación y se secó por una hora

7. Se Calcinó hasta 550°C por 5 hrs con un rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$

3.3 Síntesis de carburos

La síntesis de carburos se realizó mediante Reducción de Temperatura Programada: los óxidos precursores de los metales de transición se colocarán en un reactor de cuarzo empacado que contará con válvulas para evitar el contacto con el aire. Este se introducirá en un horno tubular horizontal en conjunto con un termopar conectado a un controlador de temperatura programable. Se utilizó una rampa de calentamiento de $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ y será redujo mediante un flujo de CH_4/H_2 hasta 700°C que se mantuvo por espacio de 1 hora.

Finalmente el carburo se enfrió a temperatura ambiente y se pasivo mediante una mezcla de O_2/He (1% vol) durante 2 h.

3.4 Síntesis de Sulfuros

La sulfuración se llevó a cabo mediante un reactor tipo U de cuarzo en el cual se colocó la cantidad de catalizador requerida para poder sulfurar mediante un flujo de 10 ml $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 400°C por una hora. Después de la sulfuración se enfrió a temperatura ambiente bajo un flujo d N_2

3.5 Técnicas de caracterización

La caracterización de las propiedades de los catalizadores es muy importante para el diseño y manufactura a escala industrial así como la optimización de los procesos catalíticos industriales.

Específicamente en el área de catálisis heterogénea tiene como finalidad principal el entender la relación íntima entre la actividad y la selectividad del material con sus propiedades tanto físicas como químicas.

3.5.1 Fisisorción de N₂(BET)

La técnica de adsorción física de N₂ a temperatura constante, es actualmente la técnica de caracterización más utilizada para la determinación de las propiedades texturales de catalizadores y materiales sólidos.

La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. La adsorción, se define como la acumulación de material (denominado adsorbato) en una superficie, es muy diferente de la absorción, que es un fenómeno de volumen.

La IUPAC reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño:

Macroporos > 50 nm

Mesoporos 2 - 50 nm

Microporos < 2 nm

3.5.1.1 Isotermas de adsorción

El hecho de que la energía potencial de una molécula de un gas disminuya en las cercanías de una superficie, implica que la concentración será mayor en ella que en el propio gas, es decir que se habrá adsorbido. Con ello, la cantidad adsorbida no se limitara a una sola capa, en la que se produce un mínimo de potencial de adsorción, sino que irá aumentando conforme lo haga la presión del sistema y, si existen mesoporos en el sólido, se acabará produciendo condensación capilar.

Es evidente que la cantidad adsorbida de un gas por un sólido depende de la temperatura y presión, así como de la naturaleza del gas y del sólido. Por tanto, para un sistema dado, a una temperatura constante, la variación de la cantidad adsorbida con la presión constituye una isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción no presentan siempre la misma forma, ya que existen apreciables diferencias en los calores de adsorción de distintos adsorbentes para un adsorbato dado, lo que significa que la forma de la isoterma es altamente dependiente de la naturaleza del adsorbente.

Sí un determinado sólido es mesoporoso, la condensación capilar se producirá a presiones relativas medias o altas de la isoterma de adsorción, mientras que si es microporoso el llenado de los poros se producirá a bajas presiones. Esta es la razón fundamental por la que la forma de la isoterma de adsorción puede proporcionar información acerca de los procesos que tienen lugar en la interface sólido-adsorbato.

Se han propuesto muchas clasificaciones de las isotermas de adsorción [88,89], pero la que es aceptada en la actualidad como más adecuada es la propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [90], que distingue 5 tipos de isotermas, si bien se incluye, además, un sexto tipo que ha sido identificado en los últimos años.

Los seis tipos de isotermas de adsorción se dan en la figura 30. Se analizarán cada uno de ellos por separado, indicando los procesos fundamentales diferenciadores que se presentan en cada caso [91]:

- I. Tipo I o tipo Langmuir.- Es característico de procesos en los que se produce el llenado de los microporos. Como se verá extensamente, es el caso típico de los carbones activos. Su interpretación se contempla fundamentalmente desde el punto de vista de la teoría potencial de Polanyi-Dubinin.

- II. Tipo II.- Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos. Representa el caso de adsorción en mono-multicapa, cuyo estudio queda perfectamente definido mediante el modelo B.E.T. Es característico el llamado punto B, que indica el momento en el que se completa la monocapa. Un ejemplo típico de este grupo lo constituyen los grafitos no porosos y muchos carbones negros.
- III. Tipo III.- Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, por lo que no se forma el codo de las isothermas tipo II ni se puede definir el punto B. El estudio de estas procesos es bastante difícil, debido a que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas. Ejemplos típicos son muchos óxidos metálicos.
- IV. Tipo IV.- Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en mesoporos. A partir de la rama de desorción de estas isothermas se puede determinar la distribución de tamaños de los poros. Las sílices y alúminas son ejemplos representativos.
- V. Tipo V.- Son poco comunes y las de más difícil interpretación. La afinidad del adsorbente (poroso en este caso, en contraste con el tipo III) por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros; además, nunca se obtienen superficies específicas, ni de distribuciones de tamaños de poros que sean fiables. Es típica de la adsorción de vapor de agua por carbones a temperaturas cercanas a la ambiente.
- VI. Tipo VI.- Es característico de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 ó 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativos que contribuyen a que cada capa actúe positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas. Son poco comunes, entre otras

razones, porque la gran mayoría de los adsorbentes utilizados suelen ser heterogéneos; no obstante, la adsorción de Kr sobre “papyex” o “graphoil” (dos grafitos exfoliados) constituyen ejemplos típicos.

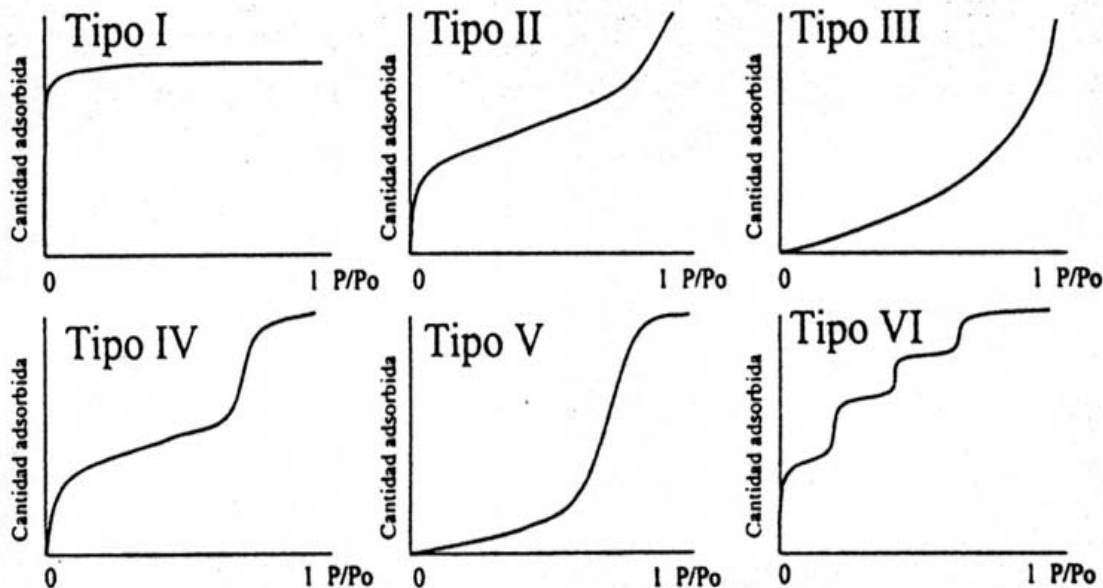


Figura 30. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.

3.5.1.2 Ciclos de histéresis

La histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isothermas de fisiorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos (figura 31).

Tipo H1. Característica de capilares de forma tubular abiertos en ambos extremos, y de capilares con forma de bote de tinta.

Tipo H2. Característica de poros formados por dos láminas paralelas. Este tipo de histéresis ocurre en el grafito, montmorillonitas e hidróxidos de aluminio.

Tipo H3. Característica de materiales con poros esferoidales todos con un radio de la cavidad circular pero con entradas de varios tamaños.

Tipo H4. Tipo raro de histéresis poco frecuente.

Tipo H5. Ocurre para poros en forma de bote de tinta con cuerpos grandes y radios efectivos variables y cuellos pequeños y estrechos.

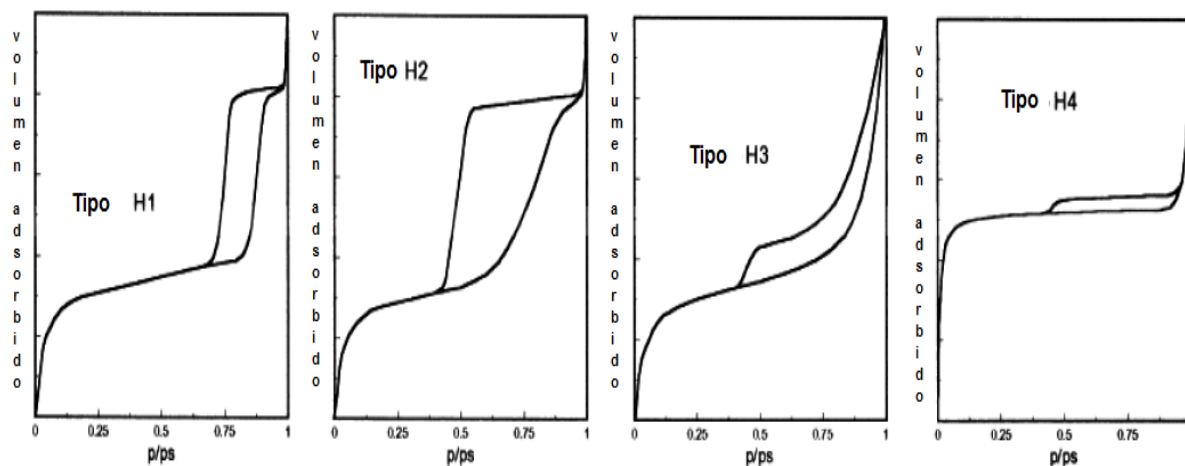


Figura 31. Tipos de histéresis encontrados comúnmente en los procesos de adsorción de N_2

3.5.2 Difracción de Rayos-X (DRX)

Las técnicas de difracción de Rayos X permiten determinar parámetros tan importantes como el grado de cristalinidad (en materiales porosos el ordenamiento a largo alcance de los poros), las fases cristalinas (u ordenamiento estructural, en el caso de un material poroso), el estado de agregación y el tamaño de las partículas metálicas, entre otras características. En la difracción de rayos X, la longitud de onda λ del haz de rayos X es del orden de la distancia entre planos de átomos en la estructura cristalina. Esto permite que los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvíen los rayos X, originando patrones de difracción, a partir de los cuales se calculan los parámetros deseados.

Con el fin de explicar los ángulos observados para los haces difractados por un cristal (experimento de Laue), Bragg propuso una explicación sencilla. Supongamos que cada uno de los planos de átomos actúa como un espejo casi transparente que sólo refleja una parte de la intensidad incidente; no se obtienen

rayos difractados más que cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos interfieren de manera constructiva.

Considérese que:

1. La dispersión es elástica, o sea que la longitud de onda del fotón no se modifica con la reflexión (dispersión coherente).
2. Los planos son equidistantes.
3. La distancia interplanar es d .

La diferencia de camino óptico entre los haces difractados por dos planos adyacentes, es $2d \sin\theta$, en donde θ es el ángulo entre el plano y el haz incidente (Figura 32). Por otro lado, una interferencia constructiva se produce sólo cuando la diferencia de camino óptico es un múltiplo entero de la longitud de onda λ . Así, la condición de interferencia constructiva para un haz incidente queda condensada en la relación:

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Bragg. Hay que resaltar lo siguiente:

1. Aunque cada plano actúa como un espejo, sólo para algunos valores de θ se suman las reflexiones de todos los planos paralelos, para dar un haz reflejado (difractado) intenso.
2. Que la Ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de los planos y requiere de longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Si $\lambda / 2d$ fuese muy pequeño, los ángulos de difracción serían igualmente pequeños y, por lo tanto, el haz difractado sería difícilmente observable. Esto ocurre con cristales cuyas distancias interplanares son grandes.

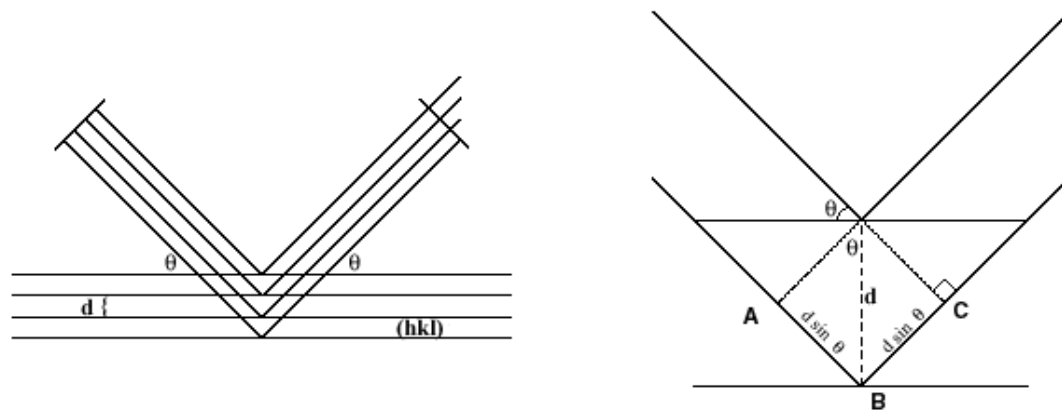


Figura 32. Demostración de la ley de Bragg.

Bragg se dio cuenta de que los rayos dispersados por todos los puntos de la red en un plano (hkl) deben estar en fase para que las ecuaciones de Laue sean satisfechas y aún más, la dispersión a partir de los sucesivos planos (hkl) debían así mismo estar en fase. Los patrones de difracción de Rayos X obtenidos en los materiales nanoporosos son el resultado del arreglo periódico a largo alcance del sistema de poros, lo que permite identificar, de manera similar a los materiales cristalinos, la fase y tipo de material nanoporoso obtenido.

Patrón de difracción en los materiales nanoporosos ordenados es una primera aproximación para conocer el tamaño de sus poros, ya que nos permite saber la distancia interplanar de la estructura porosa [91].

3.5.3 FT-IR

La espectrometría de infrarrojos es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra.

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la

superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Si la molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, entonces la luz será absorbida si se dan ciertas condiciones. Para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración. En particular, una aproximación de Born-Oppenheimer y aproximaciones armónicas; es decir, cuando el hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico estándar puede ser aproximado por un oscilador armónico cuántico en las cercanías de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias vibracionales de resonancia son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico estándar. No obstante, las frecuencias de resonancia pueden estar, en una primera aproximación, en relación con la longitud del enlace y las masas de los átomos en cada extremo del mismo. Los enlaces pueden vibrar de seis maneras: estiramiento simétrico, estiramiento asimétrico, tijeras, rotación, giro y wag. Con el fin de hacer medidas en una muestra, se transmite un rayo monocromo de luz infrarroja a través de la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida. Repitiendo esta operación en un rango de longitudes de onda de interés (por lo general, 4000-400 cm^{-1}) se puede construir un gráfico. Al examinar el gráfico de una sustancia, un usuario experimentado puede obtener información sobre la misma.

Esta técnica funciona casi exclusivamente en enlaces covalentes, y se usa mucho en química, en especial en química orgánica. Se pueden generar gráficos bien resueltos con muestras de una sola sustancia de gran pureza. Sin embargo, la técnica se utiliza habitualmente para la identificación de mezclas complejas.

3.5.4 Análisis Termogavimétrico TGA

En esta técnica, el peso de la muestra se registra continuamente a medida que se incrementa la temperatura, utilizando para ello, una termobalanza, que básicamente opera en la siguiente forma:

La muestra se coloca en un crisol o platillo y se introduce en un soporte de cuarzo horizontal, se mantiene en la posición de cero, mediante la corriente que circula a través de la bobina donde cualquier cambio de peso de la muestra causa una desviación del soporte, la cual es percibida y registrada. El brazo regresa a su posición nula original por medio de una corriente de retroalimentación enviada de los fotodiodos (sensores de posición) a la bobina de la balanza. La corriente es proporcional al cambio de peso de la muestra. Las velocidades de calentamiento son de 5 hasta 10 °C/min. Los tamaños de las muestras varían desde 1 hasta 300 mg. Siendo necesario secar la muestra antes del análisis.

Las curvas termogravimétricas pueden usarse para cálculos cuantitativos de la composición de un compuesto en un rango de temperatura, sólo si estos presentan en sus curvas una parte horizontal correspondientes a compuestos de composición constante y bien definida. Para extender este uso e incluir también compuestos cuyas curvas de TGA no tiene parte horizontal, se va a leer esta curva mediante las curvas diferenciales.

Análisis térmico es afectado por condiciones experimentales. Las desviaciones causadas por factores instrumentales incluyen:

- La atmósfera del horno.
- Tamaño y forma del horno.
- Tamaño y forma del porta muestra
- Resistencia a un ataque corrosivo.
- El alambre y el tamaño de cuenta de la unión del termopar.
- La velocidad de calentamiento.

- La rapidez y respuesta del equipo registrador.
- Ubicación de los termopares en los comportamientos de la muestra y la referencia.

Otro conjunto de factores que afectan a los resultados, depende de las características que presentan los diversos tipos de muestra:

- Espesor de la capa.
- Tamaño de partícula.
- Densidad de empacamiento.
- Cantidad de la muestra.
- Conductividad térmica del material de la muestra.
- Capacidad calorífica.
- Facilidad con que puedan escapar los efluentes gaseosos.
- La atmósfera que rodea la muestra.

TGA es un medio poderoso por sí mismo, es quizá más útil cuando completa los estudios realizados por DTA. Virtualmente todos los procesos con cambios de peso absorben y liberan energía y, por tanto, pueden ser medidos por DTA o DSC, pero no todos los procesos que implican cambios de energía están acompañados por un cambio de peso. Esta diferencia en las dos técnicas permite establecer una clara diferencia entre los cambios físicos y químicos cuando las muestras están sujetas tanto a DTA, DSC y pruebas de TGA.

3.6 Pruebas de actividad catalítica

3.6.1 Condiciones experimentales de la reacción

Las condiciones experimentales de la actividad catalítica fueron las mismas para todos los catalizadores las cuales se pueden observar en la tabla 10, fue utilizado un reactor batch de acero inoxidable de 600 ml.

Las características del catalizador son las siguientes: 14% peso de MoO_3 y 3% peso de NiO , un área superficial de $230 \text{ m}^2/\text{g}$, y un volumen de poro de 0.5 cm^3 . El catalizador se sulfuró antes de la reacción bajo un flujo de 10% volumen de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ a razón de 4L/h a una temperatura de 400°C durante 4 h y una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabla 10. Condiciones de operación de HDS

Sistema	Condición
Masa del catalizador	0.2g
Masa de DBT	0.2g DBT
Solvente	100 ml hexadecano
Tiempo de reacción	5 h
Velocidad de agitación	1170 RPM
Presión de operación	800 PSI
Temperatura de reacción	320°C

3.6.2 Procedimiento de operación de la reacción

Las pruebas de actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT se llevaron a cabo como se describe a continuación:

0.2g de catalizador se mezclaron con 100 ml de hexadecano y 0.2g de DBT fueron añadidos en el reactor y este fue completamente sellado luego se cargó con N_2 inerte. Una vez cargado y sellado, el reactor se colocó en un horno de

calentamiento y acoplado a la línea de la planta, en donde es verificada la ausencia de fugas.

Posteriormente, se procedió a la programación del ciclo del control de temperatura automático colocando una rampa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 320°C mantenido durante 3hrs.

Una vez hecho lo anterior la presión se elevó hasta 400 Psi, se procedió a encender el calentamiento con el control de temperatura y la bomba de alimentación, realizando el muestreo una vez iniciada la reacción a partir de los 320°C durante 5h.

Una vez terminado el tiempo de reacción el reactor fue enfriado y descargado y finalmente los productos se analizaron en un cromatógrafo de gases en la figura 33 se muestra un esquema del reactor utilizado.

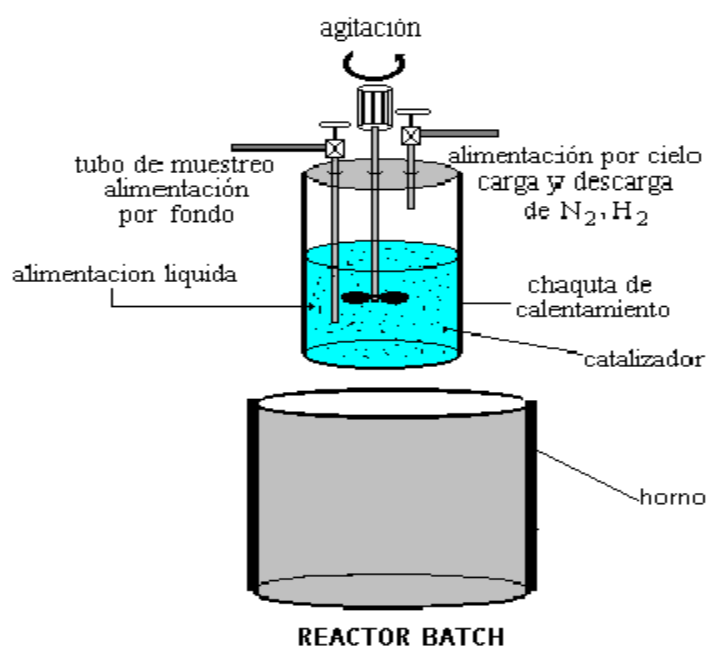


Figura 33. Reactor utilizado en las reacciones de HDS DBT y del 4,6 DMDBT

3.6.3 Análisis cromatográfico

El análisis de las muestras se realizó mediante un cromatografo de gases Perkin Elmer Autosystem XL, equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna HP ULTRA 2, con una longitud de 25 mm, 0.32 mm de diámetro interno y 0.52 μm de espesor de la fase estacionaria.

Para el análisis cromatográfico es necesario conocer los tiempo de retención del reactivo, solvente y productos con el fin de obtener las áreas de cada uno, estos tiempo de retención fueron obtenidos mediante soluciones patrones que contenían los reactivos necesarios los cuales se presentan en la tabla 11, así como Los flujos de los gases que se necesitan para el análisis tabla 12.

Tabla 11. Tiempos de retención de los compuestos empleados en el cromatógrafo

Compuestos	Tiempo de retención (min)
Dibenzotiofeno (DBT)	24.2
Bifenilo (BF)	9.7
Biciclohexil (BCH)	9.3
Ciclohexilbenceno (CHB)	11.2
n- Hexadecano (n-C16)	6.0

Tabla 12. Condiciones de análisis fueron las siguientes:

Flujo de nitrógeno	10ml/33.3s
Flujo de hidrógeno	10ml/55.5s
Flujo de aire	100ml/475s

Una vez obtenidas las áreas para cada uno de los productos y reactivos, se procedió a calcular la conversión y la selectividad de cada uno de los productos y finalmente determinar la constante de velocidad de reacción para cada uno de los catalizadores probados los cuales aparecen en el apéndice A.

IV Resultados

4.1 Propiedades texturales

En la tabla 13 se presentan los resultados obtenidos para las propiedades estructurales de los soportes y catalizadores utilizado el soporte poroso SBA-15.

Tabla 13. Propiedades estructurales para los soportes y catalizadores soportados en S15

Soportes y catalizadores	Diámetro de poro (Å)	Área (m ² /g)	Volumen total de poro (cc/g)
S15	38	624	0.6
TS15	31	407	0.32
CNMS15	104	142	0.37
CNMTS15	88	118	0.26

Existe una leve disminución del área superficial del área original del soporte, cuando se le incorpora el titanio en su estructura, así como cuando se le impregna los metales. Dichas disminuciones es debido a los procesos de calcinación a los que son sometidos el material durante la síntesis del catalizador.

Las isotermas de fisisorción de N₂ de la serie de soportes S15 y TS16 como de sus respectivos catalizadores en su fase carburo las cuales son isotermas de tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC las cuales presentan una histéresis tipo H2 que es una forma triangular que es típica de los materiales con poro cuello de botella y por consecuente tienen conectividad entre tubos los cuales son los microporos que se diferencian de la estructura mesoporosa MCM-41.

Como se puede observar en la isoterma de la muestra TS15 presenta una isoterma tipo IV como se mencionó anteriormente el primer paso que presenta es parecida a la desorción de la muestra pura S15, segundo paso de desorción puede

ser atribuido a la dispersión de las partículas TiO_2 dentro de los poros de la estructura porosa S15.

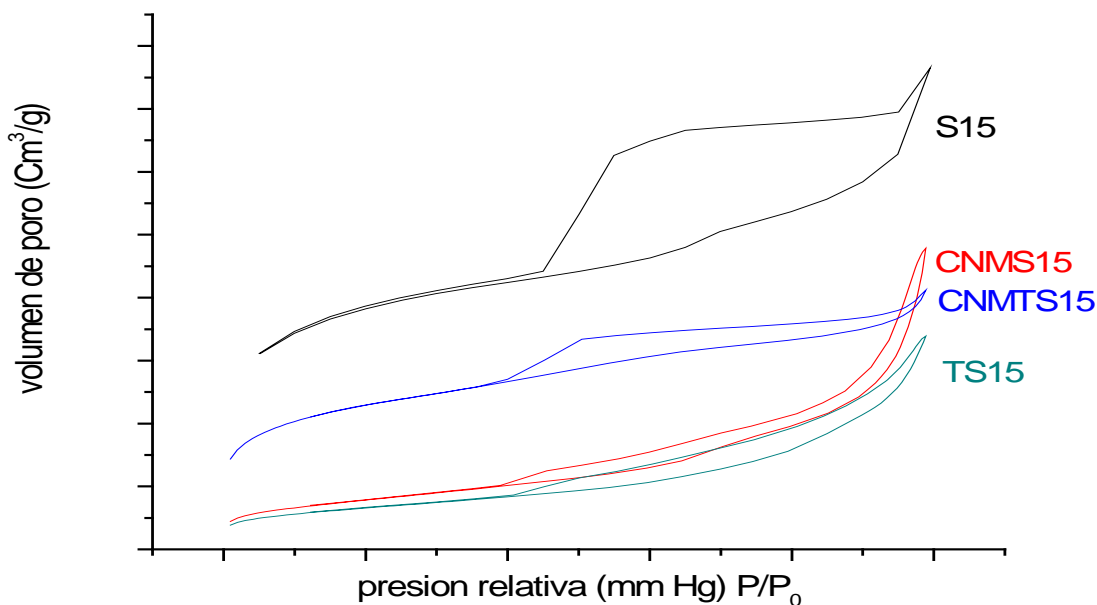


Figura 34. Isothermas de los soportes y catalizadores de NiMo soportados con SBA15 y Ti-SBA15

En los catalizadores de CNMS15 y CNMTS15 como en el soporte TS15 se observa una disminución en el volumen de poro comparado con la muestra S15 figura 34. En la figura 35 y 36 se presenta la distribución de poros de las muestras S15 y TS15 en donde se observa que la diferencia de diámetro de poro es pequeña al comparar estos con sus respectivos catalizadores. En las figura 37 y 38 el diámetro de poro aumenta esto debido a la alta carga de Ni y Mo el cual presenta un colapsamiento en su estructura porosa pero el mayor efecto se observa en el CNMS15. Para el catalizador CNMTS15 no se observa este colapso debido a la introducción de TiO_2 el cual le dio un efecto favorable de dispersar mejor las fases activas incorporadas a la S15 y mejorar la estructura del soporte.

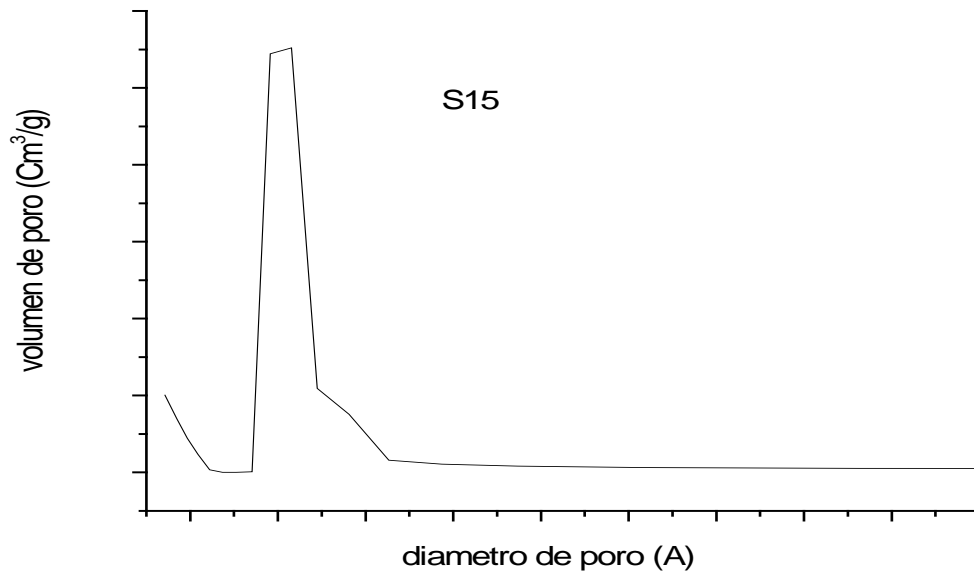


Figura 35. Distribución del tamaño de poro del soporte S15

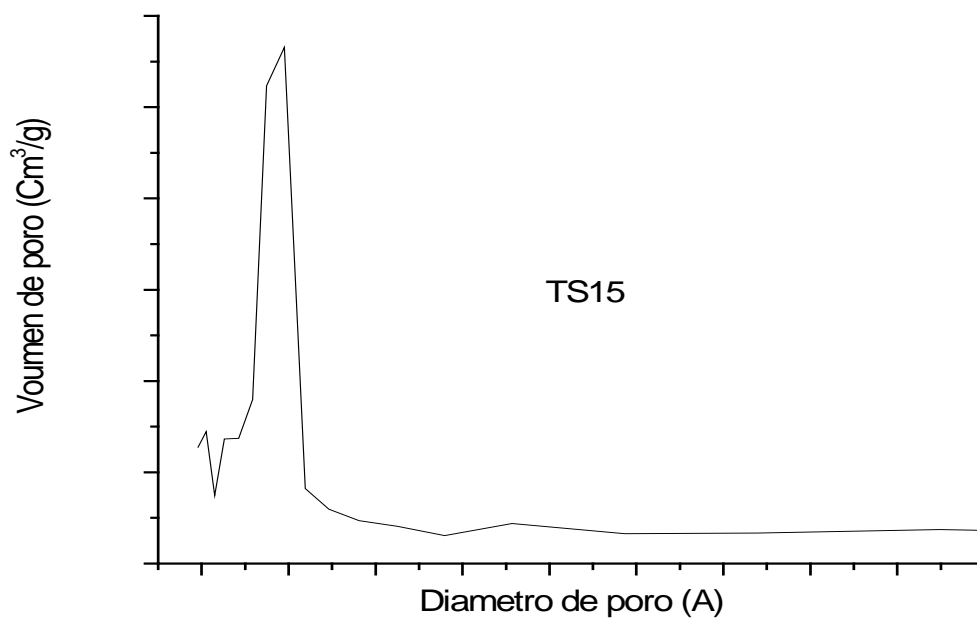


Figura 36. Distribución del tamaño del poro del soporte TS15

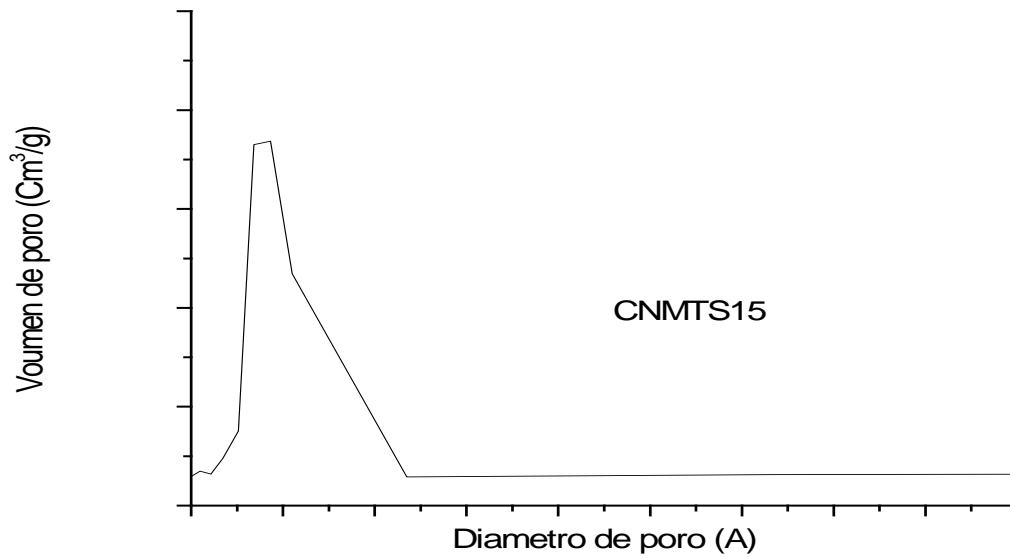


Figura 37. Distribución del tamaño del poro del catalizador CNMITS15

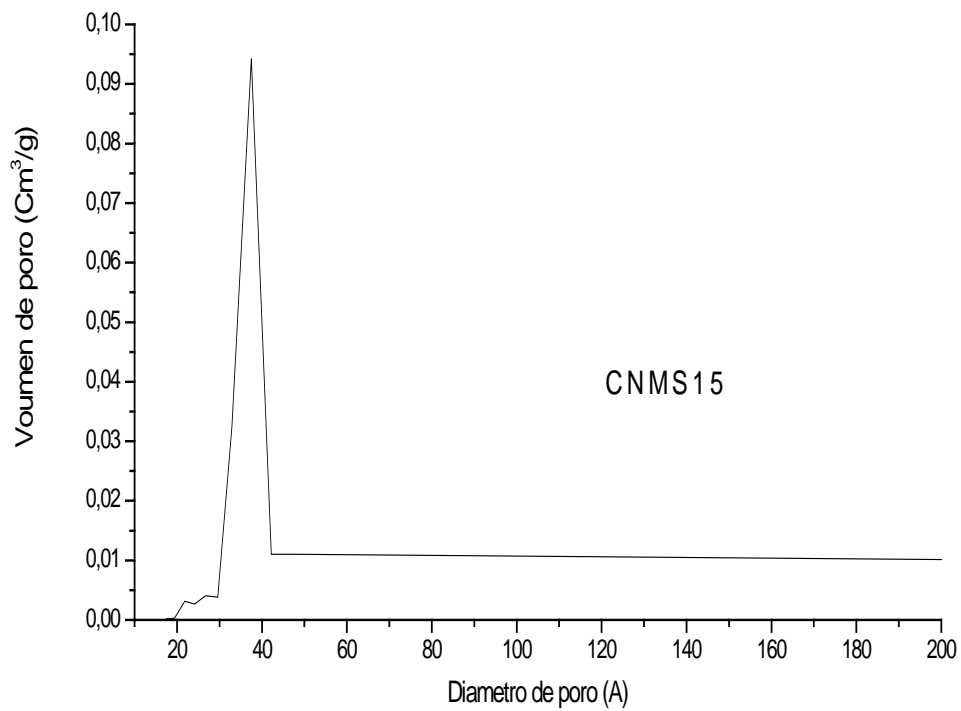


Figura 38. Distribución de poro del catalizador CNMS15

En la figura 39 se muestran los soportes S16 y TS16 así como de los catalizadores CNMS16 los cuales presentan una isoterma tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC y por consiguiente presentan una histéresis tipo H2, por otro lado la tabla 14 describe las propiedades estructurales para estos soportes y catalizadores soportados en SBA-16.

Tabla 14. Propiedades estructurales obtenidas mediante la técnica de BET para los soportes y catalizadores que contienen S16

Soportes y catalizadores	Diámetro de poro (Å)	Área (m ² /g)	Volumen total de poro (cc/g)
S16	40	840	0.83
TS16	73	242	0.44
CNMTS16	92	57	0.13
CNMS16	66	91	0.15

En dicha tabla se observa el mismo comportamiento a la disminución del area especifica y el resto de las propiedades texturales de los materiales sintetizados.

El catalizador CNMTS16 presenta una isoterma tipo II esto debido a que este tipo de isoterma la presentan los sólidos macroporosos y con una histéresis tipo H4 que es debida a los agregados o aglomeraciones sobre la superficie del soporte.

En la figura 40 y 41 se presenta la distribución de poro de la S16 y TS16 en la cual la S16 presenta un diámetro de poro menor que el soporte TS16 esto debido a la estructura de la S16 que es cubica

En la figura 42 y 43 se presentan los catalizadores correspondientes a los soportes en el cual el CNMS16 aumenta su diámetro de poro a comparación de su soporte respectivo y al igual que en el catalizador CNMTS16 también se observa un crecimiento en su diámetro de poro.

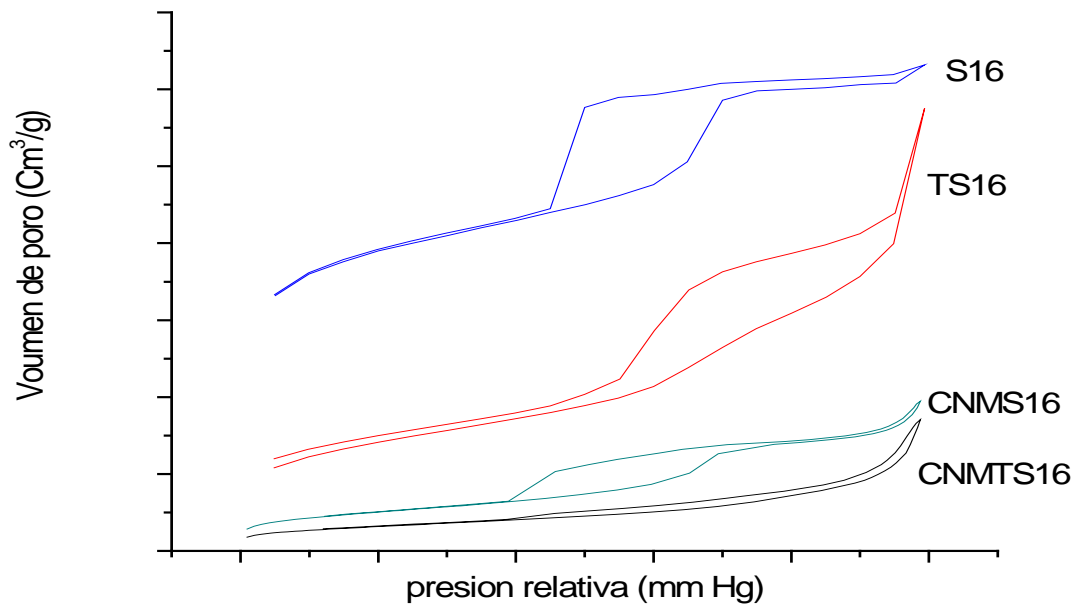


Figura 39. Isothermas de adsorción de los soportes S16 y TS16 como de los catalizadores de CNMS16 y CNMTS16

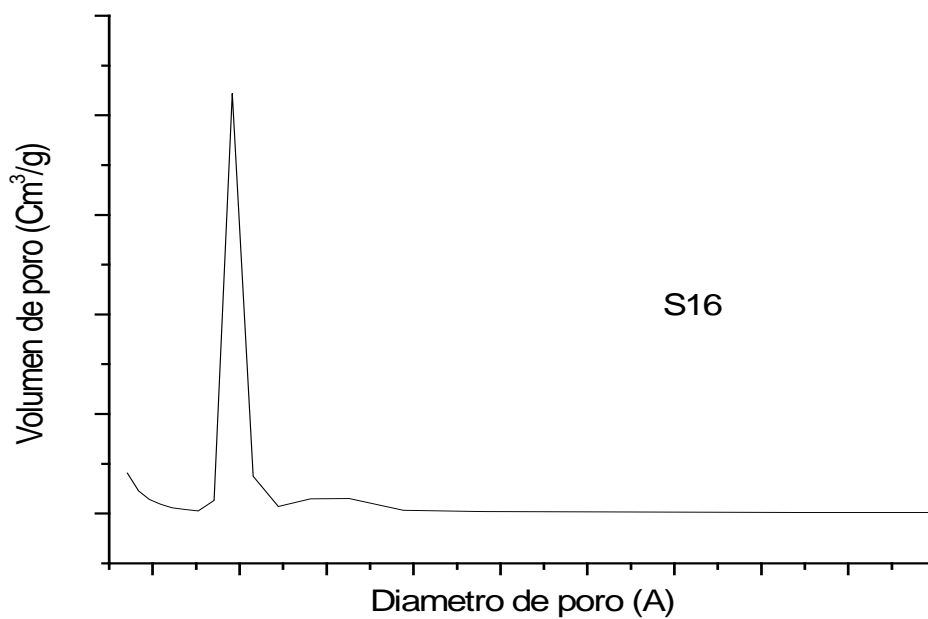


Figura 40. Distribución del tamaño de poro del soporte S16

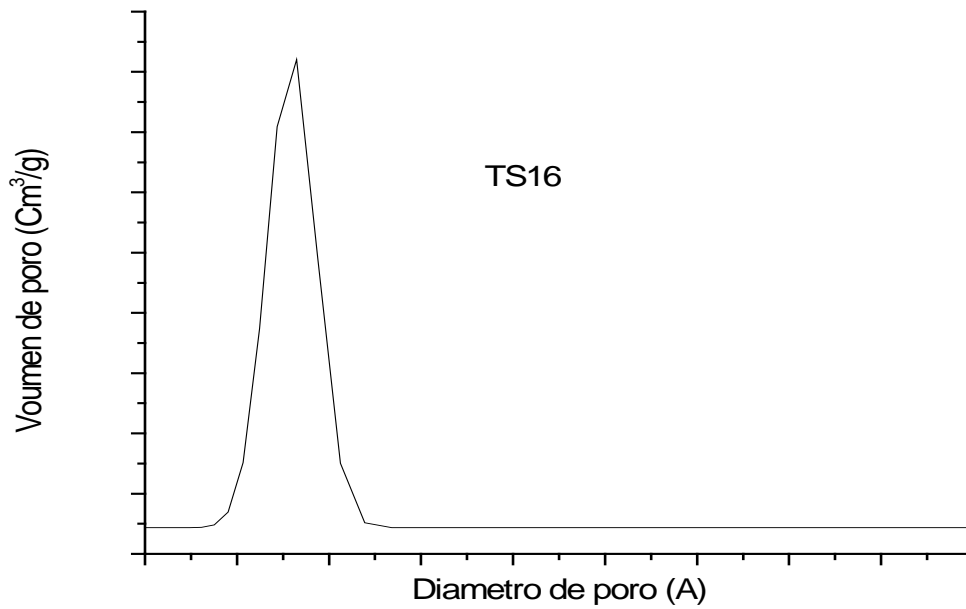


Figura 41. Distribución del tamaño de poro del soporte TS16

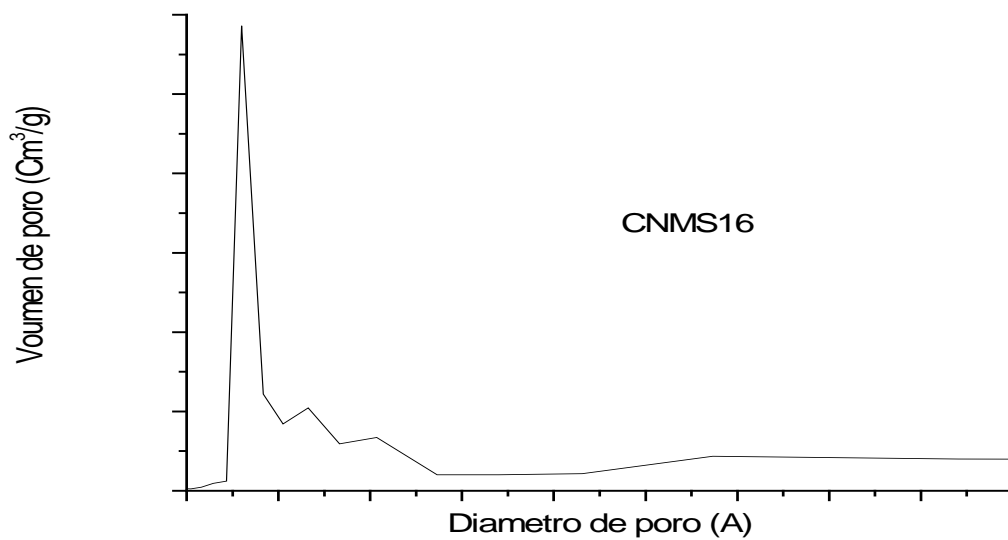


Figura 42. Distribución del tamaño de poro del catalizador CNMS16

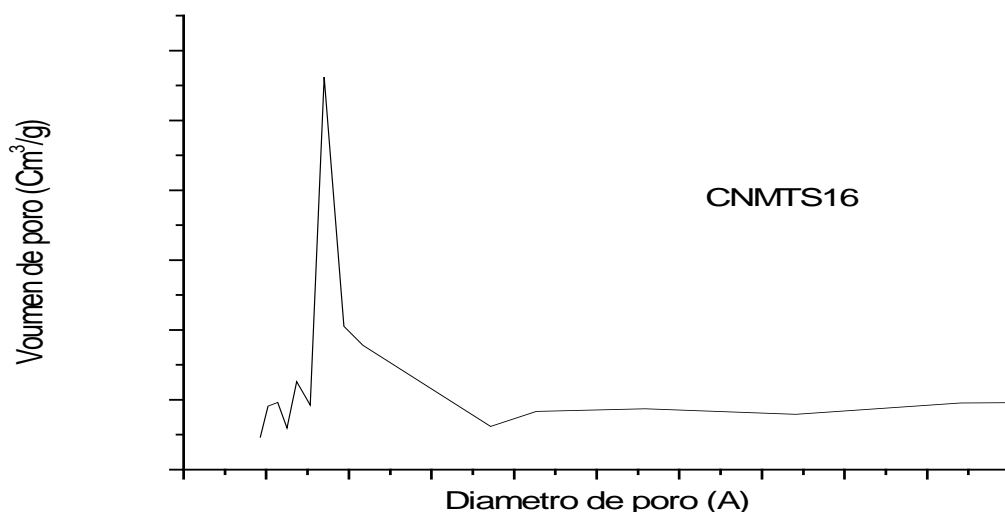


Figura 43. Distribución del tamaño de poro del catalizador CNMITS16

4.2. Propiedades estructurales

La identificación de las fases cristalinas de los sólidos sintetizados se desarrollaron con la ayuda de un Difractómetro de Rayos X modelo D800 Advance, marca BRUKER AXS con una fuente de excitación de rayos X de $\text{CuK}\alpha_1$ obtenida a 35 KV y 25 mA. Se empleó el método de polvos reduciendo el tamaño de las partículas del material mediante molienda. Se colocaron 0.2 g del material en el porta muestra y se expuso al haz de rayos X a una velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$ y un incremento de 0.02. Los moldes duros o soportes se analizaron en ángulos desde 0.5 hasta 10° en escala 2θ , mientras que los materiales de carbón desde 0.5 hasta 70° .

En la figura 44 se muestra el patrón de difracción la muestra pura S15 donde muestra una reflexión muy fuerte en el plano $d(100)$ a 0.7 en la escala d con una distancia interplanar de 9.8 nm ya que esta es una estructura hexagonal y también se pueden observar dos picos no tan intensos en $d(110)$ y $d(200)$ en las regiones 0.75 y 1 en la escala d , estos últimos picos comprenden a la geometría y periodicidad respectivamente.

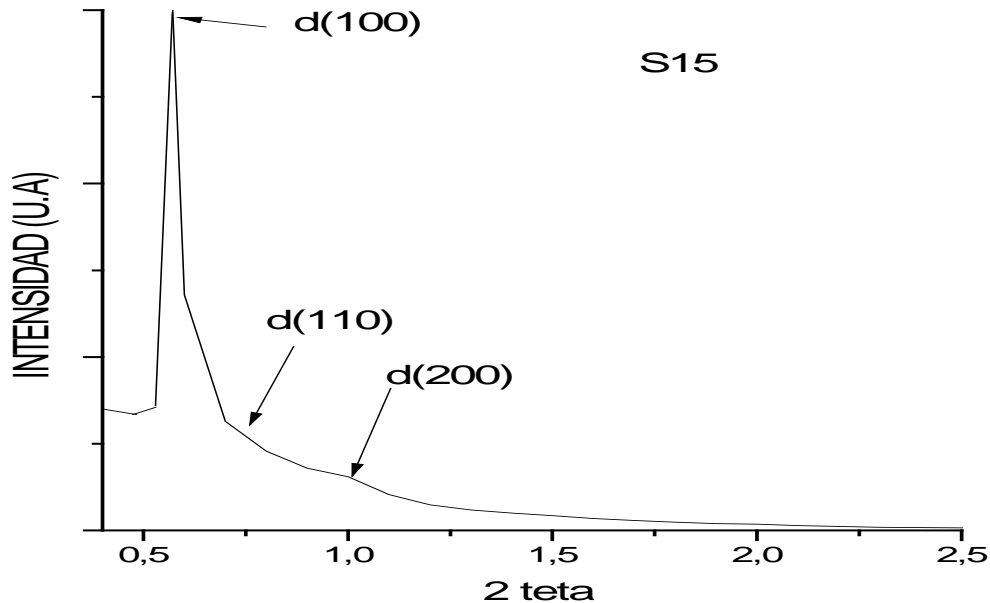


Figura 44. Diffractograma del soporte puro de S15

En la figura 45 se presenta el diffractograma del soporte puro de TS15 donde en la escala de 0 a 10 está representada la SBA-15 y en la otra grafica de 20 a 80 está representada la parte de la titania del material mesoporoso ST15 donde se muestran los picos característicos en su fase anatasa la cual requiere para una mejor dispersión de los metales de Ni y Mo se dispersen mejor sobre la superficie de la S15. En el plano $d(100)$ se aprecia un pico con una alta intensidad en $0,75$ de la escala 2θ y 2 picos no muy intensos en el plano $d(110)$ y $d(200)$ en $0,95^\circ$ y $1,25^\circ$ en la escala 2θ , el pico $d(110)$ se observa con una mayor intensidad que en el soporte S15 esto se le puede atribuir a la incorporación de la titania a la fase hexagonal de la S15.

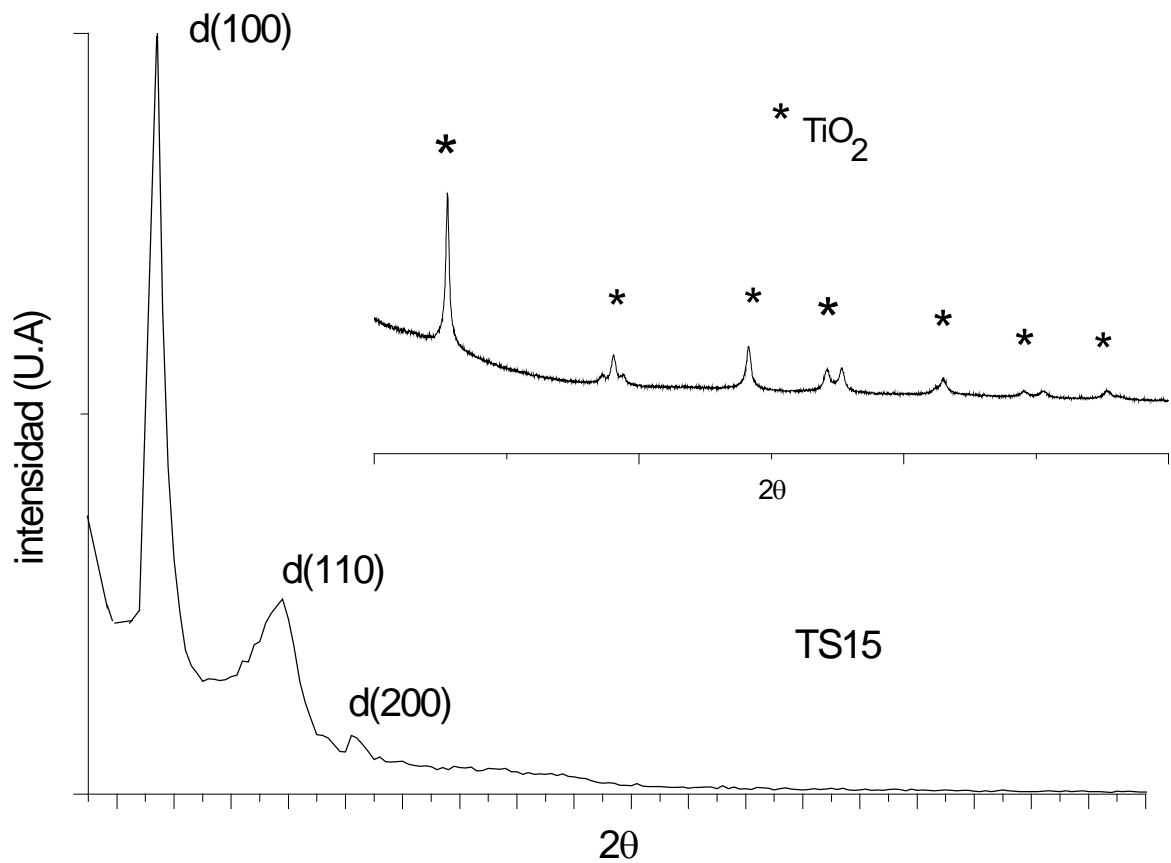


Figura 45. Difractograma del soporte TS15 donde los * representan la fase anatasa de la titania

En la figura 46 se muestra el difractograma del soporte puro S16 en el cual se presenta un pico intenso en 0.6° en la escala 2θ el cual representa el plano d(110) lo cual es representativo de la fase cubica de esta también exhibe 2 picos no muy intensos correspondientes a los planos d(200) y d(210).

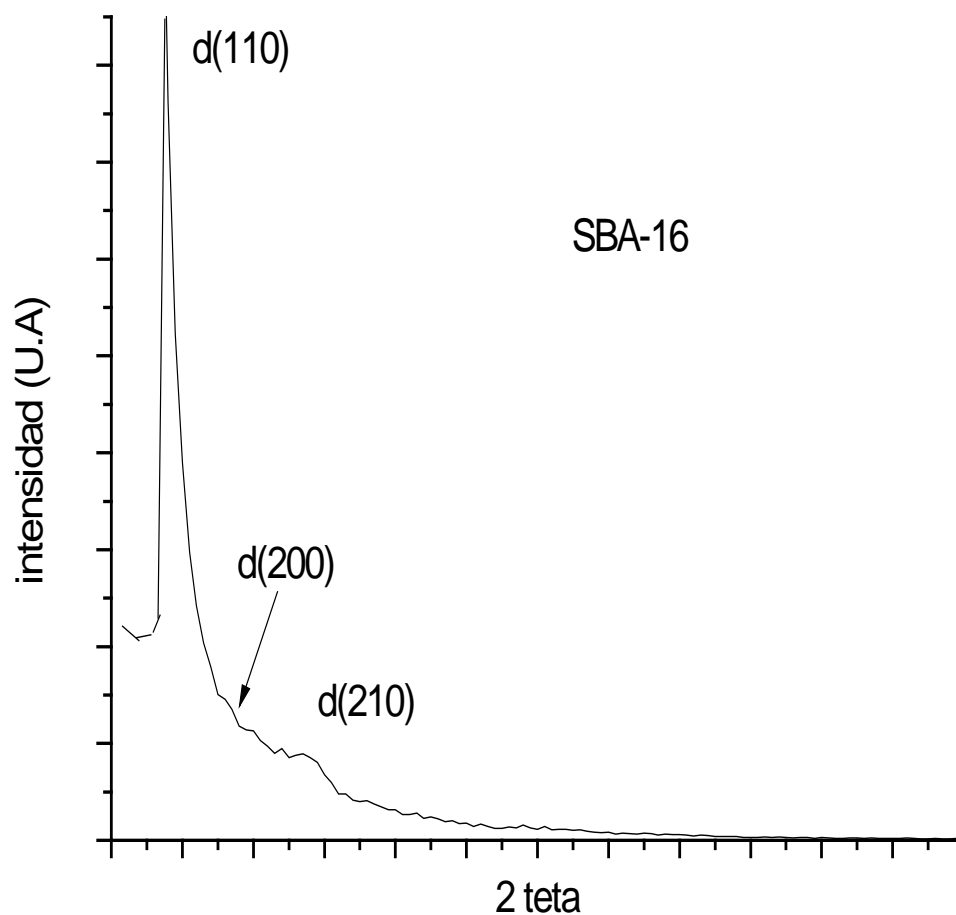


Figura 46. Diffractograma del soporte puro de S16

En la figura 47 se presenta el difractograma del soporte S16 modificado con titanio el cual exhibe un pico intenso en el plano d(110) pero también se observa la desaparición de los dos picos de los planos d(200) y d(210). Para la difracción del titanio sobre la S16 se muestran los picos característicos en su fase anatasa que se muestran en 25° , 37° , 47° , 53° y 55° en la escala 2θ .

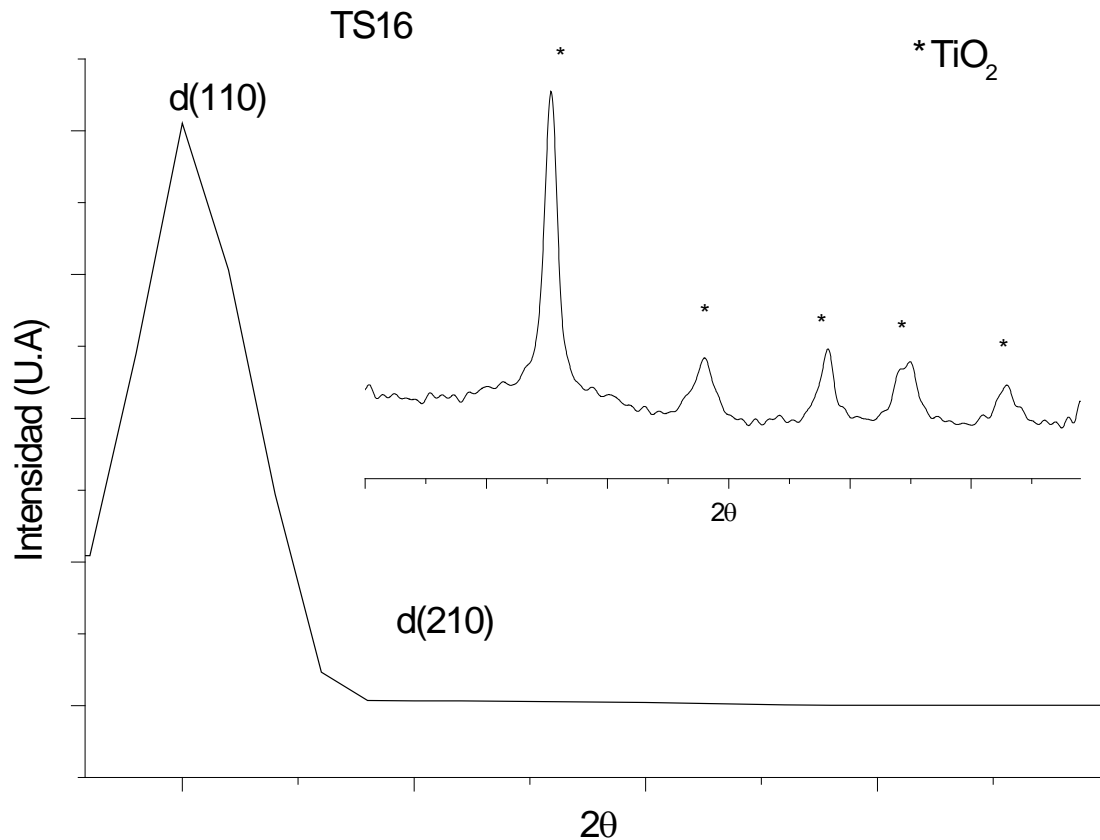


Figura 47. Difractograma del soporte puro TS16

En la figura 48 se observan los difractogramas de los catalizadores CNMS15 y CNMTS15 en donde la figura 48a se observan 2 picos característicos del soporte S15 lo cual significa que la incorporación de las fases activas no destruyeron la cristalinidad del soporte S15, en la figura 48b se observa que los tres picos característicos de la TS15 no desaparecieron por la incorporación de las fases activas debido a que hubo una muy buena dispersión sobre la superficie del soporte debido a la incorporación de la titania sobre la superficie esta.

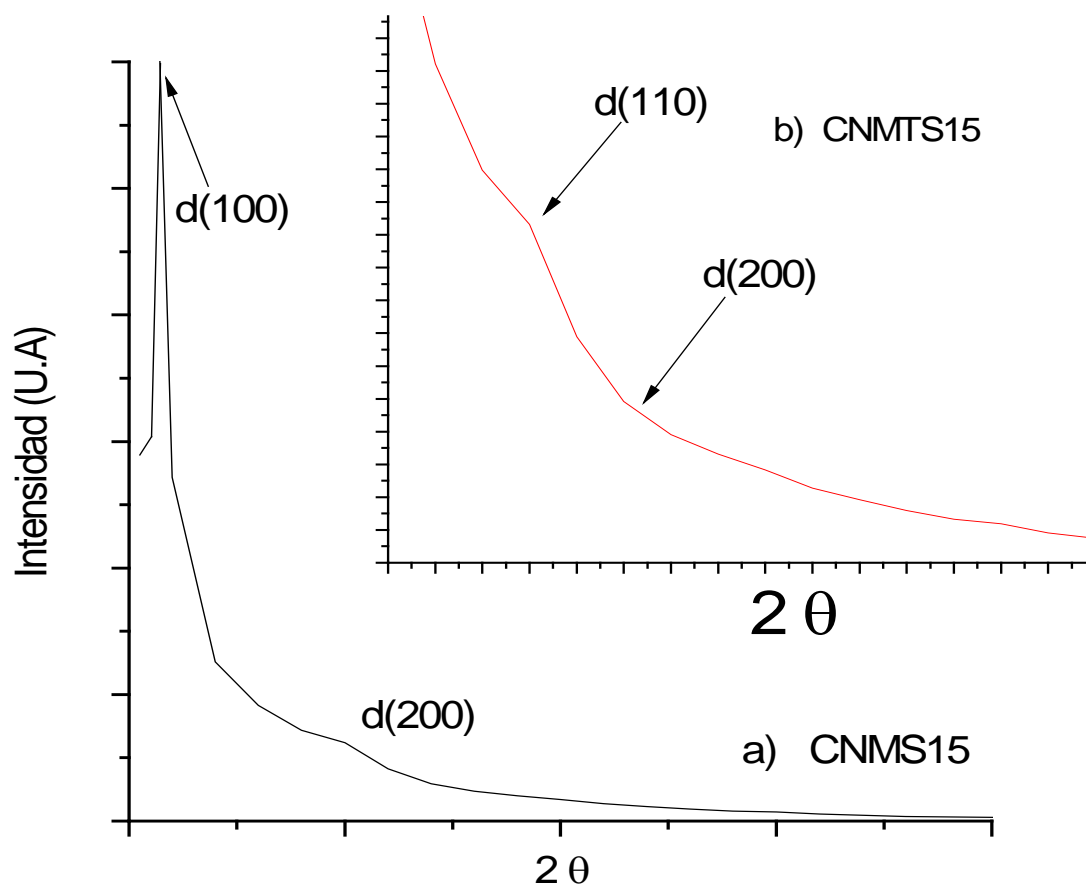


Figura 48. Difractograma de los catalizadores de CNMS15 y CNMTS15 donde se muestra el área correspondiente a la S15

La figura 49 muestra el difractograma de los carburos de NiMo soportados en S15, en la región de 10-70 en la escala 2θ . En la figura es posible observar la presencia de picos característicos comunes en los 2 catalizadores, por un lado los que corresponden a la fase Mo_2C hexagonal en 34 , 37 , 39.5° y 53° en la escala 2θ identificada mediante la tarjeta J.C.P.D.S. # 00-035-0787, también es posible distinguir la presencia de picos característicos de fase NiC hexagonal en 46° , 72° y 25 en la escala 2θ identificada mediante la tarjeta # 00-008-0384 y de la misma manera se manifiesta la obtención de la fase NiC cúbica en 44 y 52° en la escala 2θ identificada mediante la tarjeta # 00-014-0020. Por último los catalizadores reportan

la presencia de grafito identificado en la tarjeta # 01-075-1621 obtenido probablemente por la deposición de carbón a través de la reducción de CH_4 .

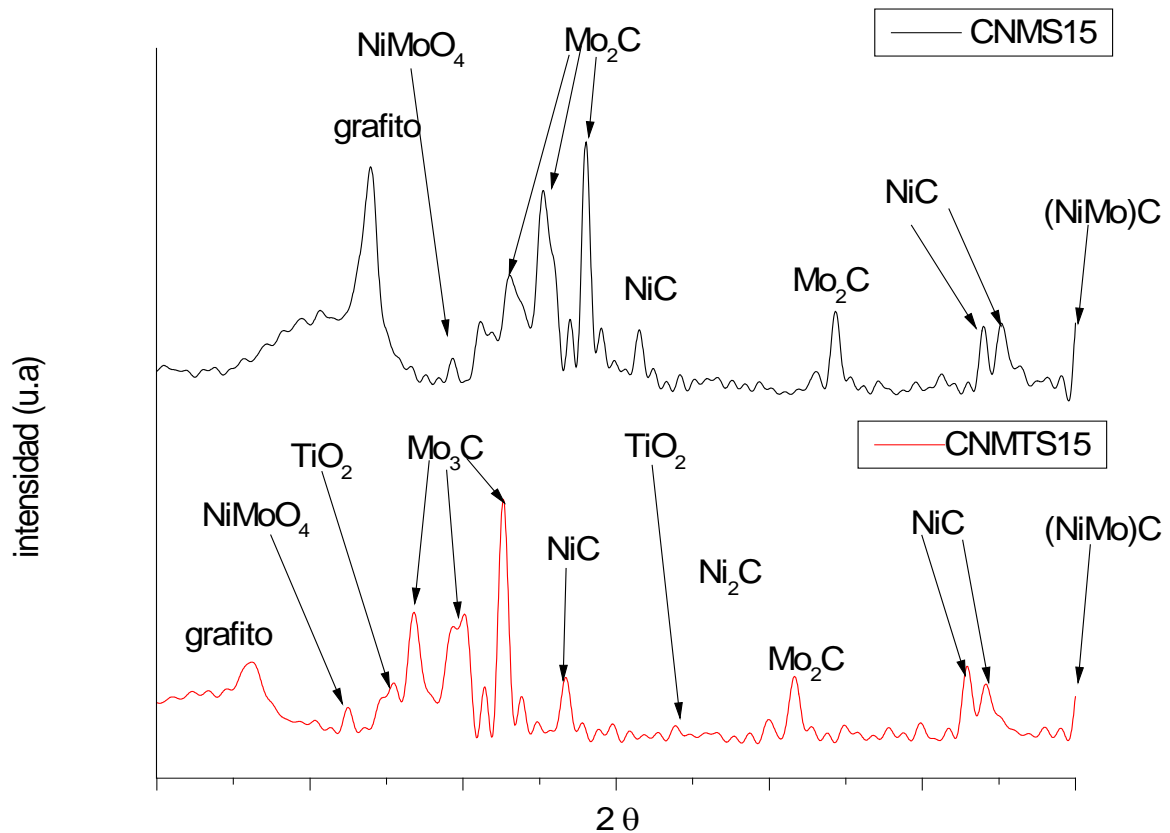


Figura 49. Difractograma del CNMS15 y CNMTS15 respectivamente en la región de 10-70 en la escala 2θ

La Figura 50 muestra el difractograma del CNMTS16, en la región de 0-10 en la escala 2θ . Los 2 catalizadores observan una tendencia similar a los soportados en SBA-15, puede observarse una intensa reflexión en la posición (110), sin embargo la intensidad es menor en relación al soporte puro, lo que indica una disminución de la cristalinidad, este comportamiento es más evidente en el soporte puro de TS16.

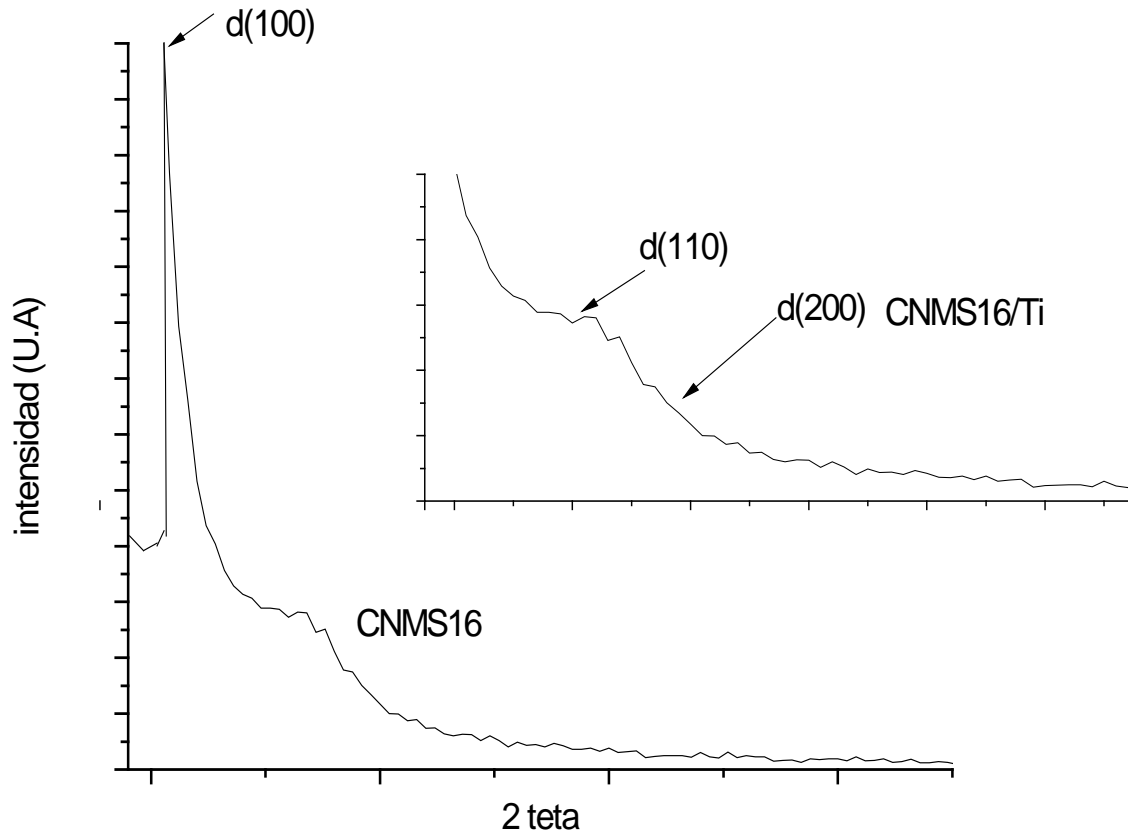


Figura 50. Difractograma del CNMS16 y CNMTS16 respectivamente en la región de 0-10 en la escala 2θ

La fig.51 y 52 muestra el difractograma de los carburos de NiMo soportados en S16 y TS16, en la región de 10-70 en la escala 2θ . Además es posible observar la presencia de picos característicos comunes en los 2 catalizadores, por un lado los que corresponden a la fase Mo_2C hexagonal en 34° , 37° , 39.5° y 53° en la escala 2θ identificada mediante la tarjeta J.C.P.D.S. # 00-035-0787, también es posible distinguir la presencia de picos característicos de fase NiC hexagonal en 46° , 72° y 25° en la escala 2θ identificada mediante la tarjeta # 00-008-0384 y de la misma manera se manifiesta la obtención de la fase NiC cúbica en 44° y 52° en la escala 2θ identificada mediante la tarjeta # 00-014-0020. Por último los catalizadores reportan

la presencia de grafito identificado en la tarjeta # 01-075-1621 obtenido probablemente por la deposición de carbón a través de la reducción de CH_4 .

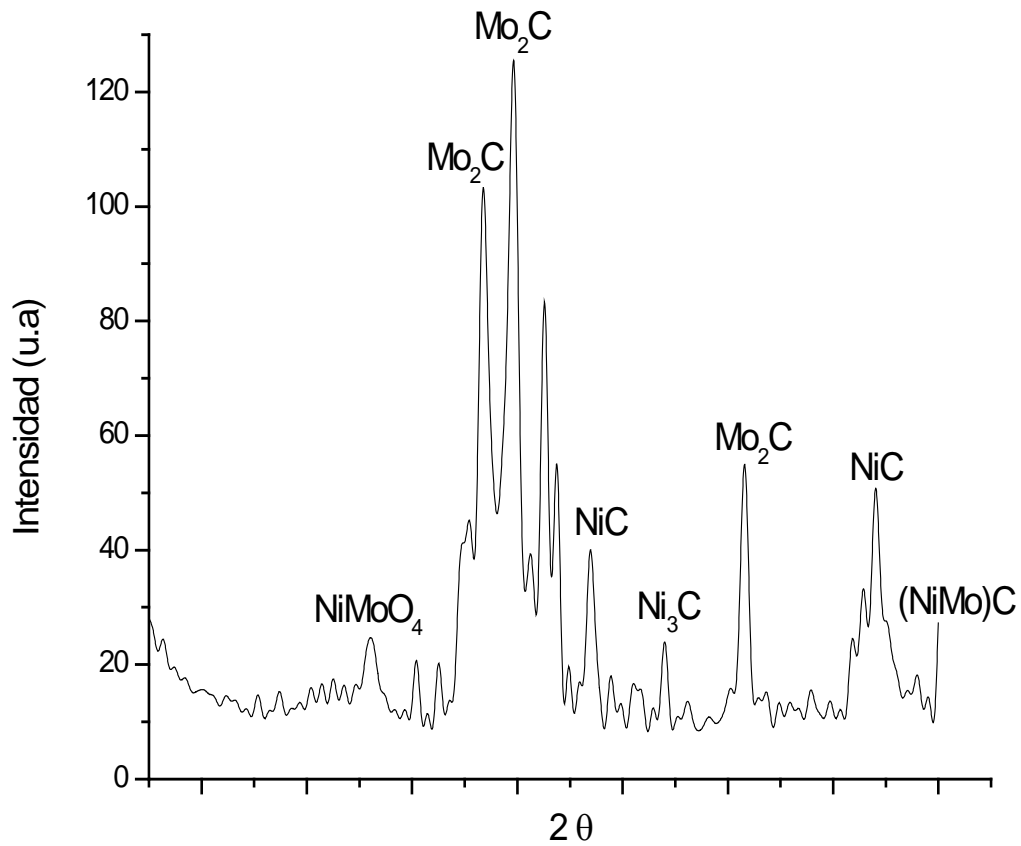


Figura 51. Difractograma del CNMS16 respectivamente en la región de 10-70 en la escala 2θ

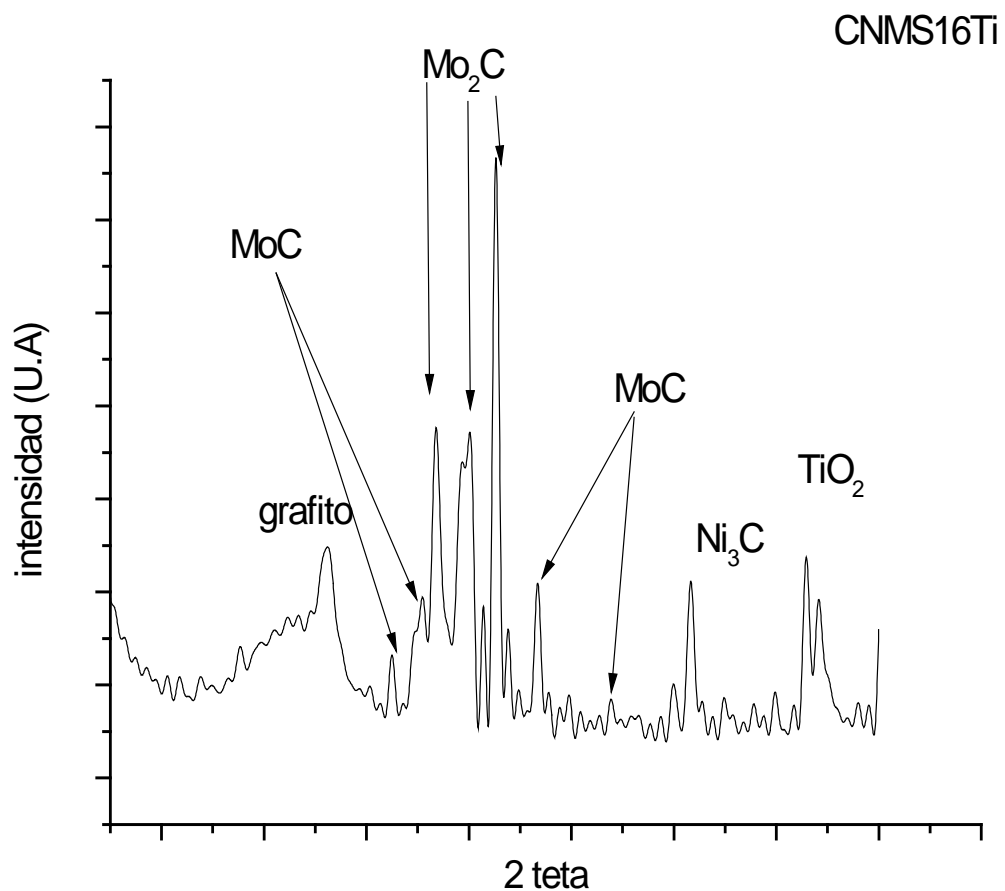


Figura 52. Difractograma del CNMST16 respectivamente en la región de 10-70 en la escala 2θ

En los difractogramas expuestos se puede apreciar que el patrón de flujo utilizado en la síntesis de los materiales de silicio juega un papel muy importante en el grado de ordenamiento resultante, por otro lado, es importante aclarar, que los materiales preparados poseen esqueleto estructural formado por paredes de sílice amorfa, pero los poros están dispuestos de modo regular, es decir tal sistema de poros constituye una red periódica, pero no es cristalina en el sentido estricto (ordenamiento periódico de átomos en tres dimensiones) sino solamente en el sentido matemático del término, de ahí que la denominación más aproximada sea “sólidos porosos periódicos”.

4.3. Propiedades termogravimetricas

Por medio del análisis termogravimétrico TGA, se determinó la estabilidad térmica de los materiales, se obtuvo la pérdida de peso de éstos al ser sometidos a un calentamiento de 25 a 1000°C en atmósfera inerte utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El análisis se realizó en un analizador termogravimétrico TGA, modelo SDT 2960 simultaneous DSC-TGA, marca TA instrument.

En la figura 53 se muestra el termograma de la muestra S15 en donde se observa la pérdida de peso de este material que fue de un 60% entre 200 y 300°C. En la figura 54 se presenta el termograma de la SBA16 en donde la pérdida de peso no tan significativa como la de la SBA15 en esta muestra la pérdida de peso fue de un 20% entre 200 y 300°C. En la figura 55 y figura 56 se observa la muestra TS15 y TS16 en donde la pérdida de peso no varió mucho con respecto a sus soportes puros con una pérdida de peso de 16% entre 400 y 500°C

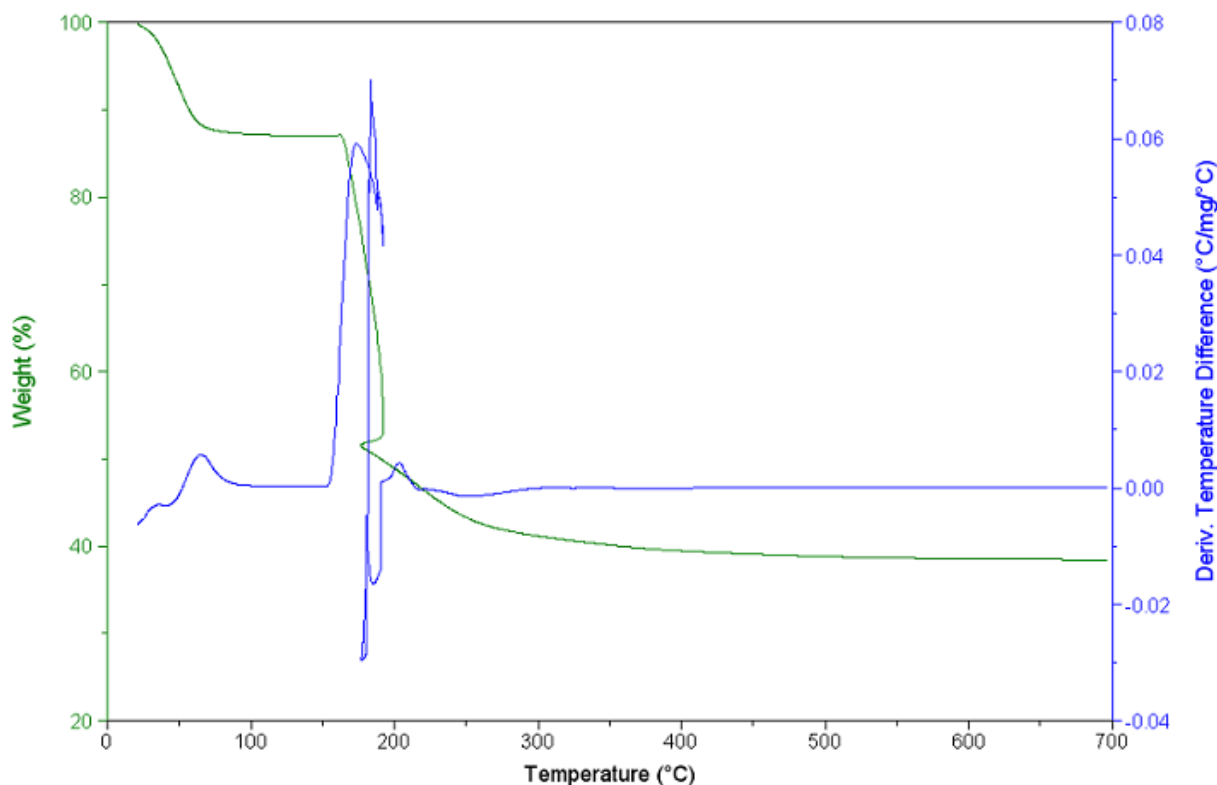


Figura 53. Termograma del soporte SBA15 con una pérdida de peso del 60%.

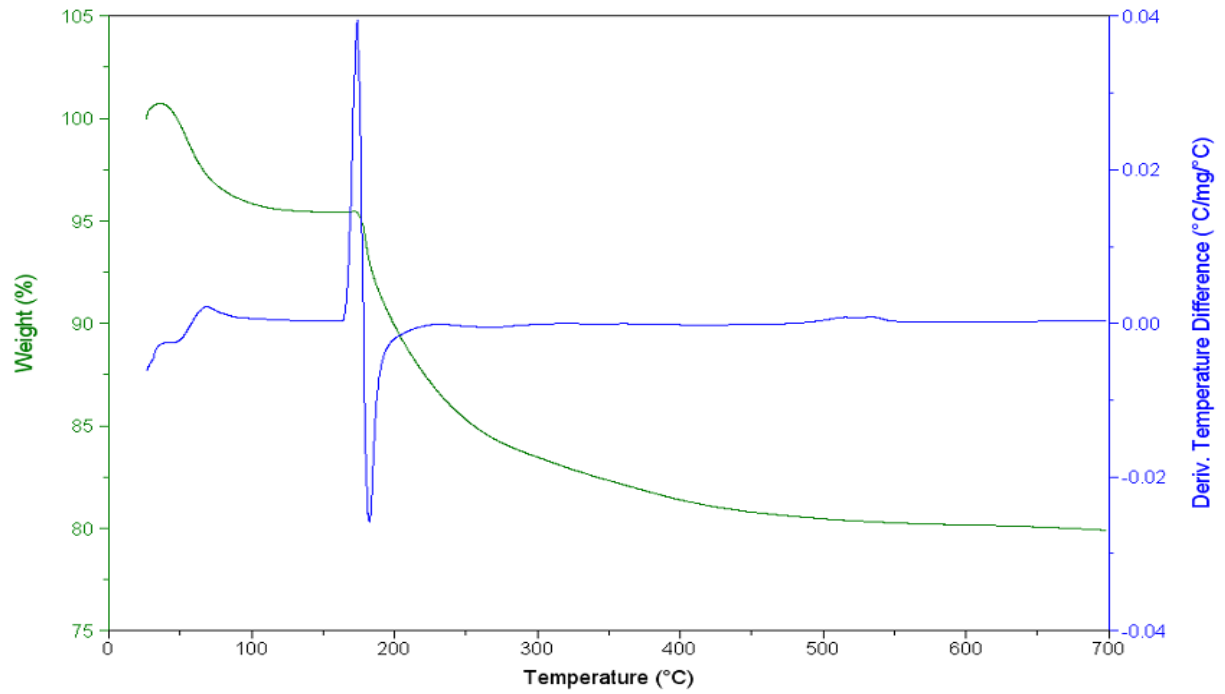


Figura 54. Termograma de la muestra S16

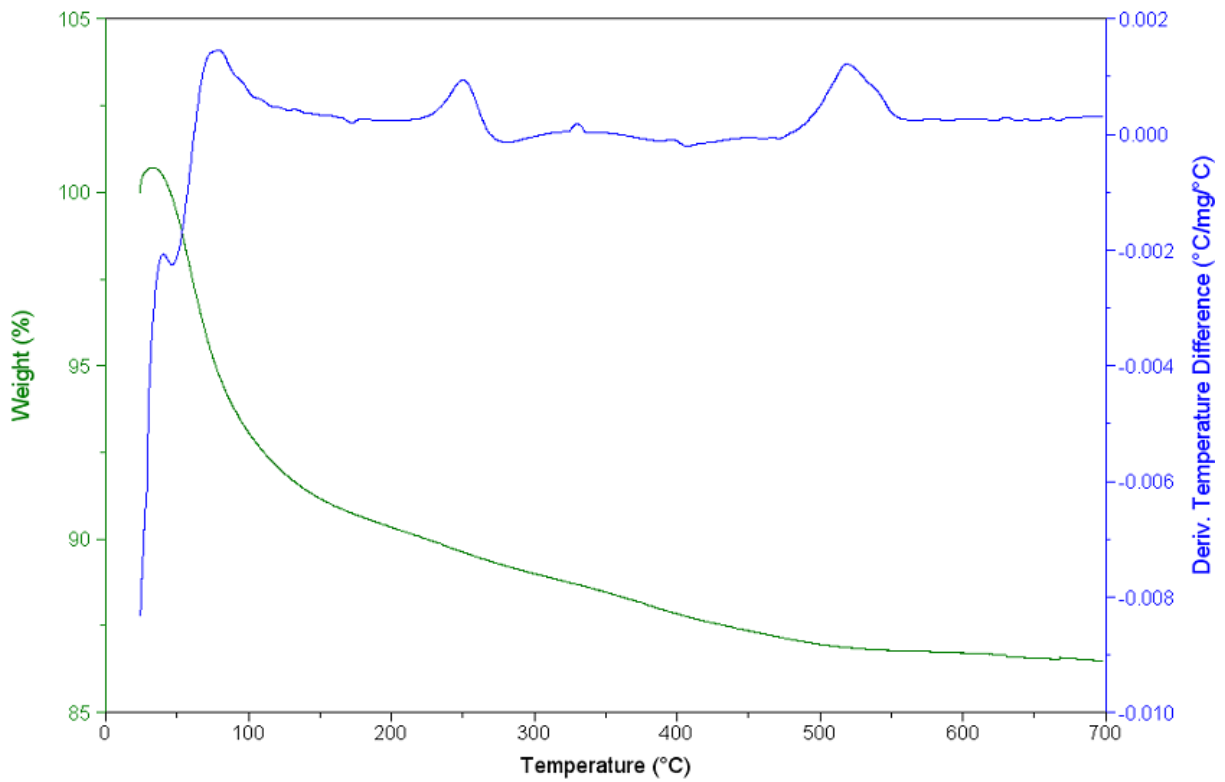


Figura 55. Termograma de la muestra TS15

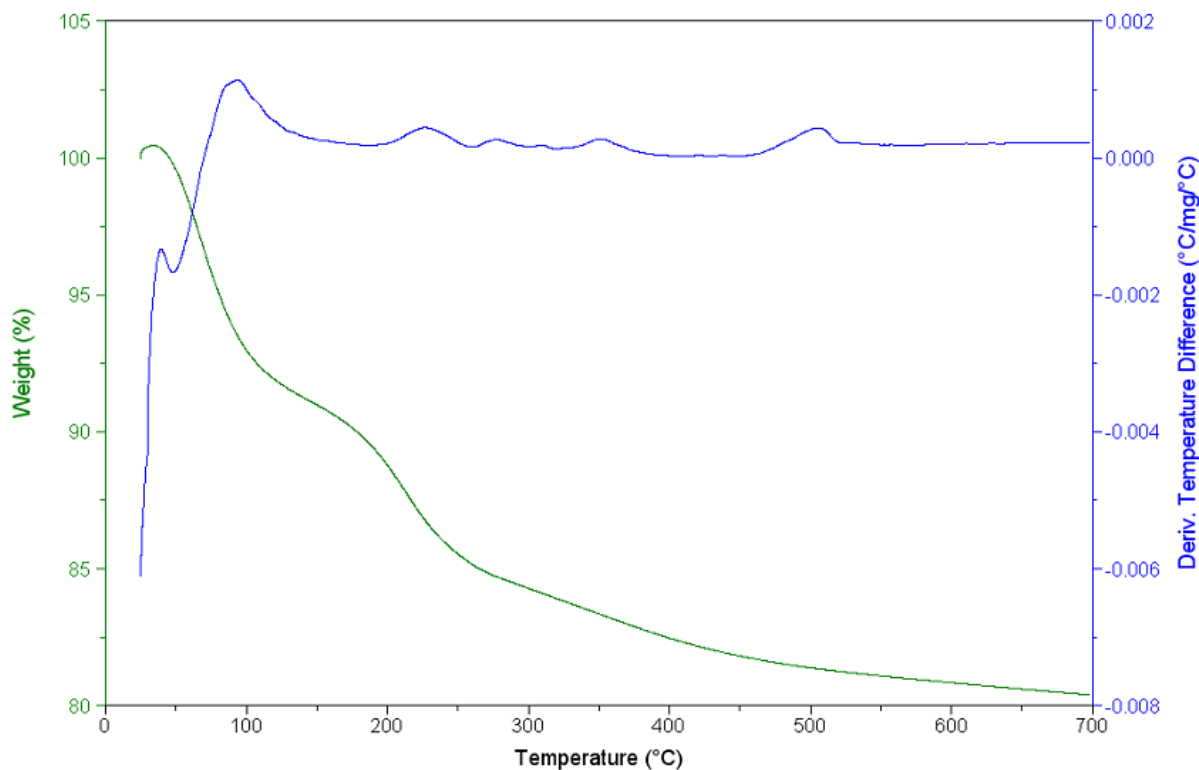


Figura 56. Termograma de la muestra TS16

4.4 Propiedades acidas de superficie

En la figura 57 y 58 se observan los espectros de las muestras puras de los soportes de S15 y S16 en los cuales se presentan las longitudes de ondas que caracterizan a este tipo de soportes en los cuales se observan una banda en 1150 cm^{-1} el cual es característico de las bandas de Si-O (silicatos) en la figura 59 y 60 se observa un banda no muy intensa entre 400 y 500 cm^{-1} lo cual indica la presencia de grupos titanatos (Ti-O) por los cuales su banda respectiva se observa menos intensa ya que la mayor cantidad de Titania se encuentra dentro de los poros y esta técnica es superficial como lo comentan otros autores.

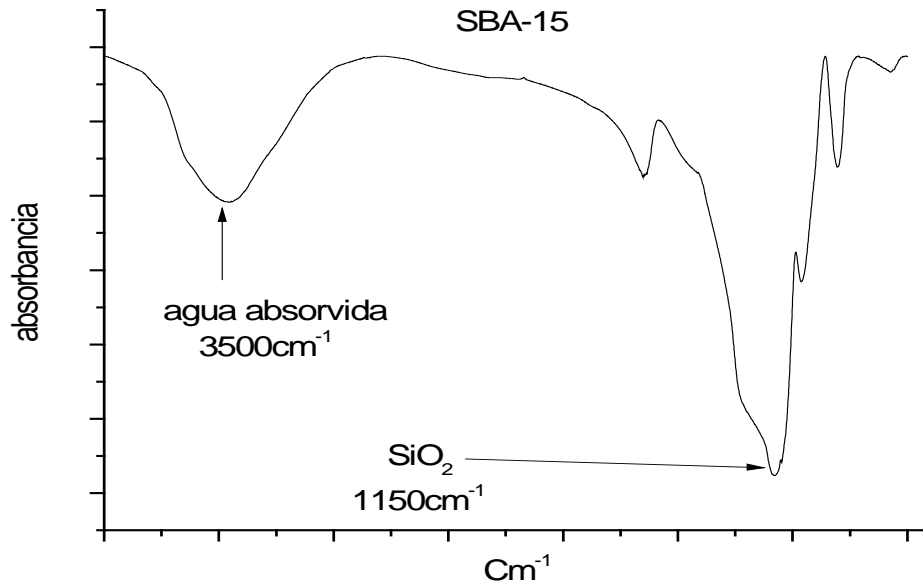


Figura 57. Espectro de IR del soporte S15

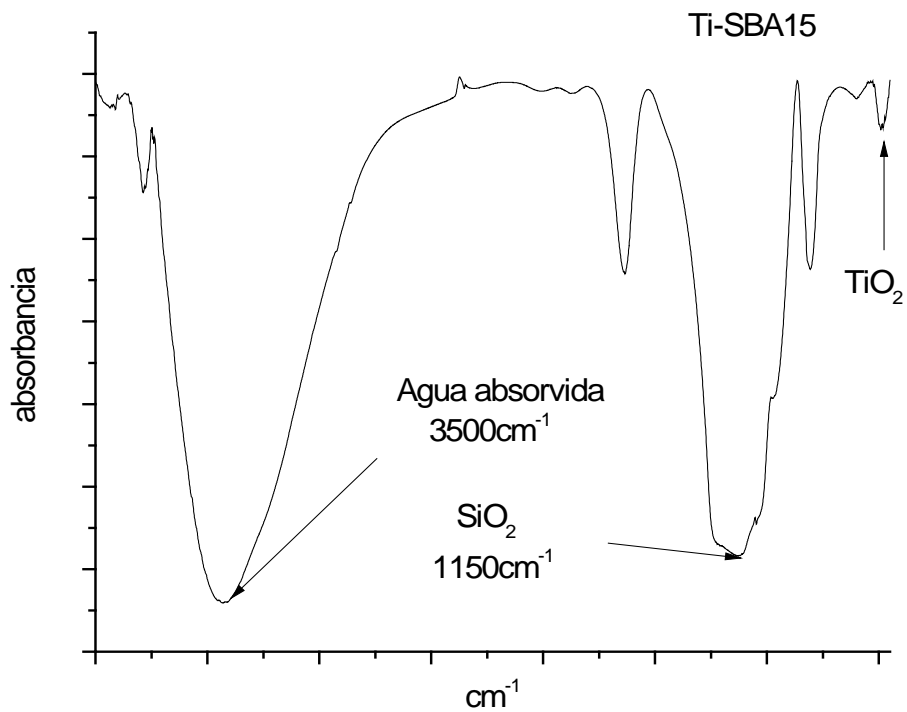


Figura 58. Espectro de IR del soporte TS15

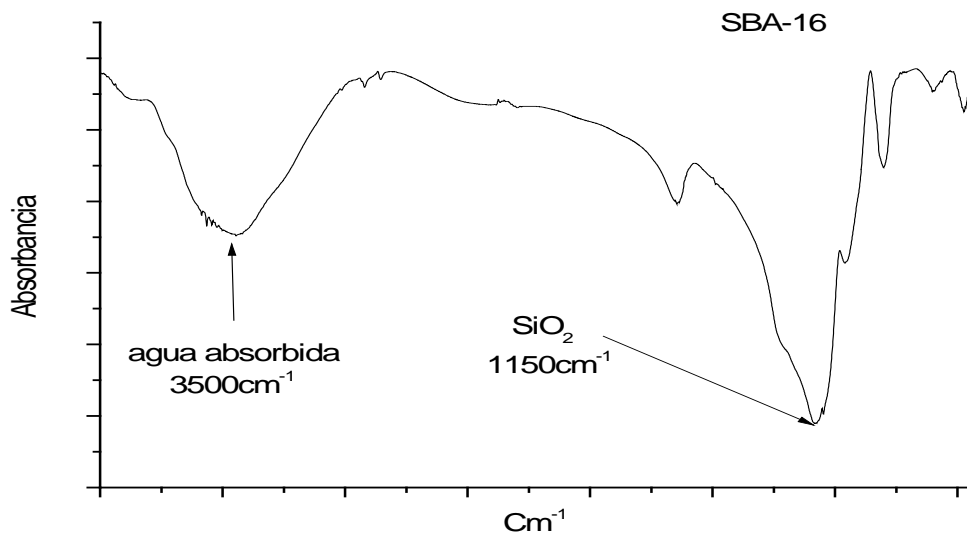


Figura 59. Espectro de IR del soporte S16

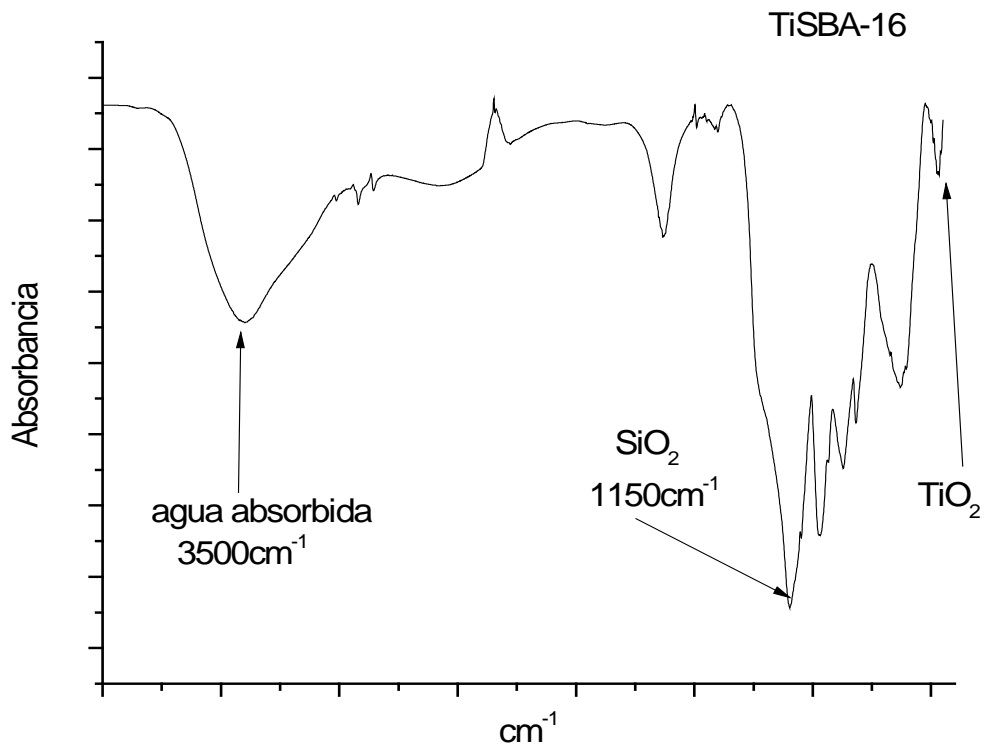


Figura 60. Espectro de IR del soporte TS16

4.5 Reacción catalítica

Las pruebas de HDS de DBT usando sulfuros y carburos que se llevaron a cabo en un reactor batch a 592°K y 800 PSIA como se muestra en la figura 61 además se hicieron un total de 8 catalizadores utilizando fosforo como aditivo en 1.5 % en peso, los resultados obtenidos para los sulfuros y carburos de NMS15.

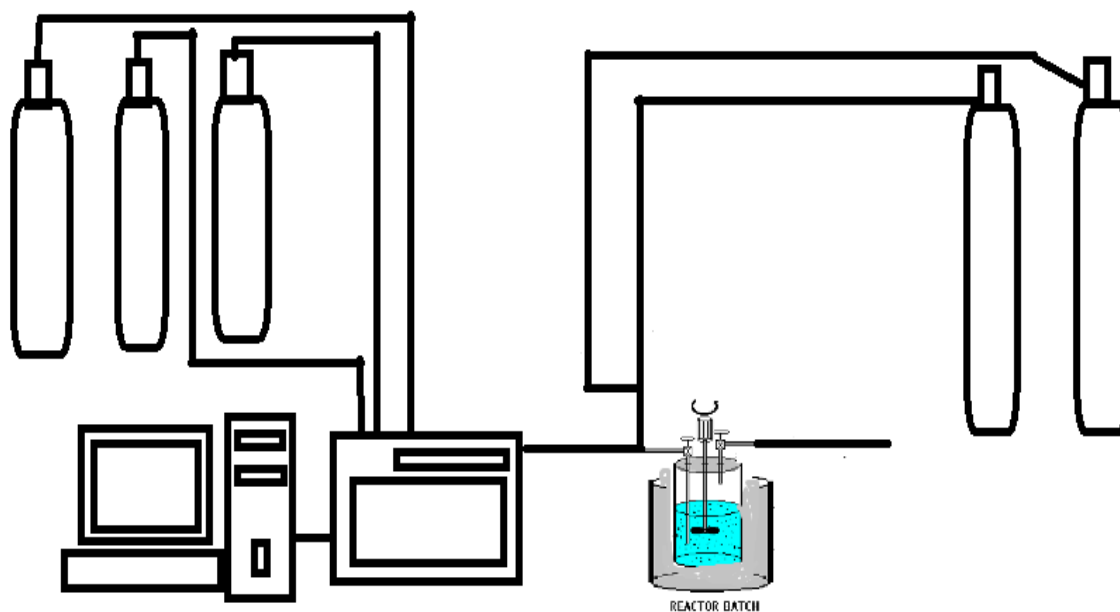


Figura 61. Reactor batch utilizado para la reacción de HDS de DBT a 592°K y 800 PSIA.

En la figura 62 se observa la conversión de los catalizadores de sulfuros y carburos de Ni-Mo sobre el mismo soporte. Existe un mismo comportamiento en la curva de conversión para ambos materiales, sin embargo el catalizador de la fase de sulfuro fue superior a su contraparte de carburo. Esto sugiere que hay un sinergismo que ocurre entre la fase activa y la regeneración del componente aniónicos en los compuestos aniónicos de compuestos bimetálicos (carburos, Sulfuros, fosfuros etc.). Autores indican que un alto contenido de fosforo en los catalizadores disminuye la actividad catalítica de estos lo que permite la formación de fosfatos cristalinos que pueden causar decremento en el área activa de los catalizadores promoviendo el taponamiento de poros cuando las cargas de P son superiores al 2% [93, 94].

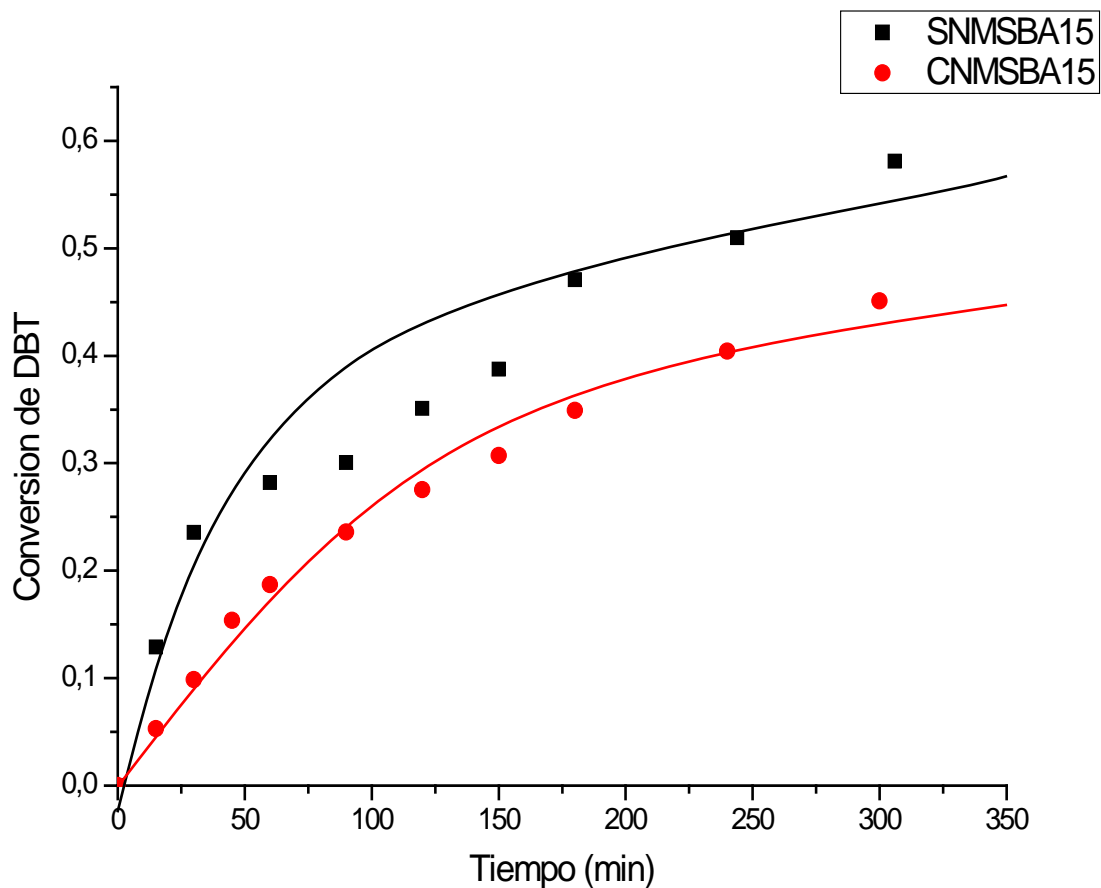


Figura 62. Comparación de las conversiones de SNMS15 y CNMS15

Por otro lado, la figura 63 muestra los mismo materiales pero con la diferencia de Titania incorporada a la estructura de silicio en el soporte. En este caso el soporte el catalizador CNMTS15 fue superior a su contraparte de sulfuro, sin embargo este catalizador (SNMTS15) alcanzo una mayor estabilidad en su conversión a los 50 min de reacción.

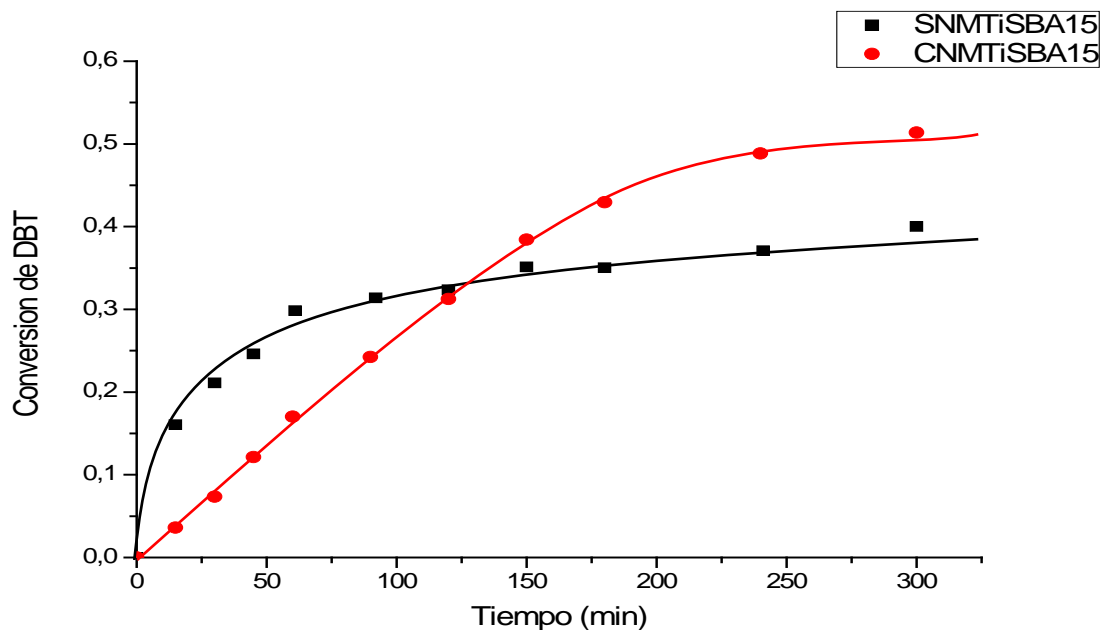


Figura 63. Comparación de las conversiones de SNMTS15 y CNMTS15

En la figura 64 y 65 se puede observar un efecto más favorable para las fases de sulfuro que las de carburo. No existe un efecto claro del efecto estabilizador del TiO_2 en la estructura del soporte dado que la actividad no se incrementa en los catalizadores donde el TiO_2 fue incorporado.

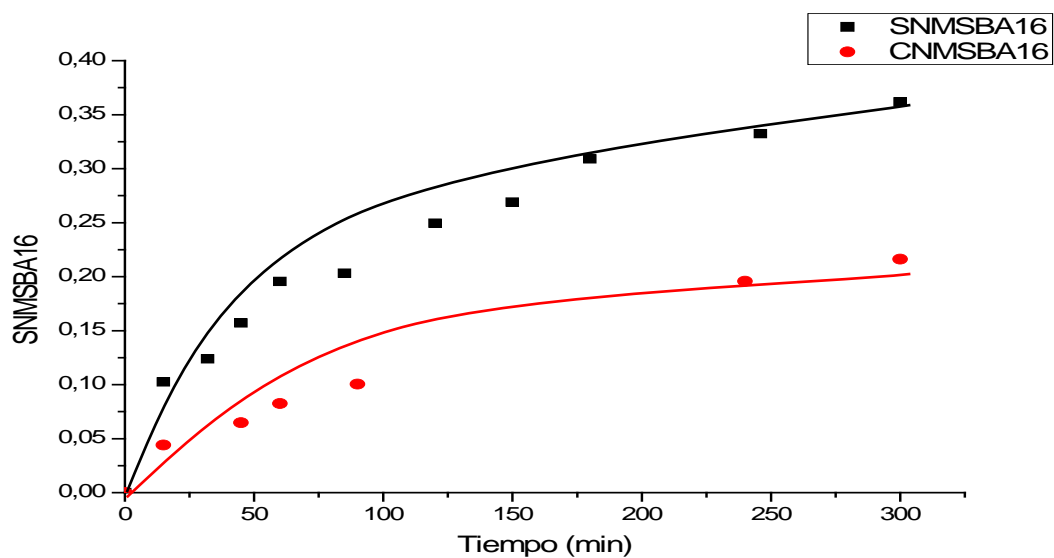


Figura 64: Comparación de las conversiones de SNMS16 y CNMS16

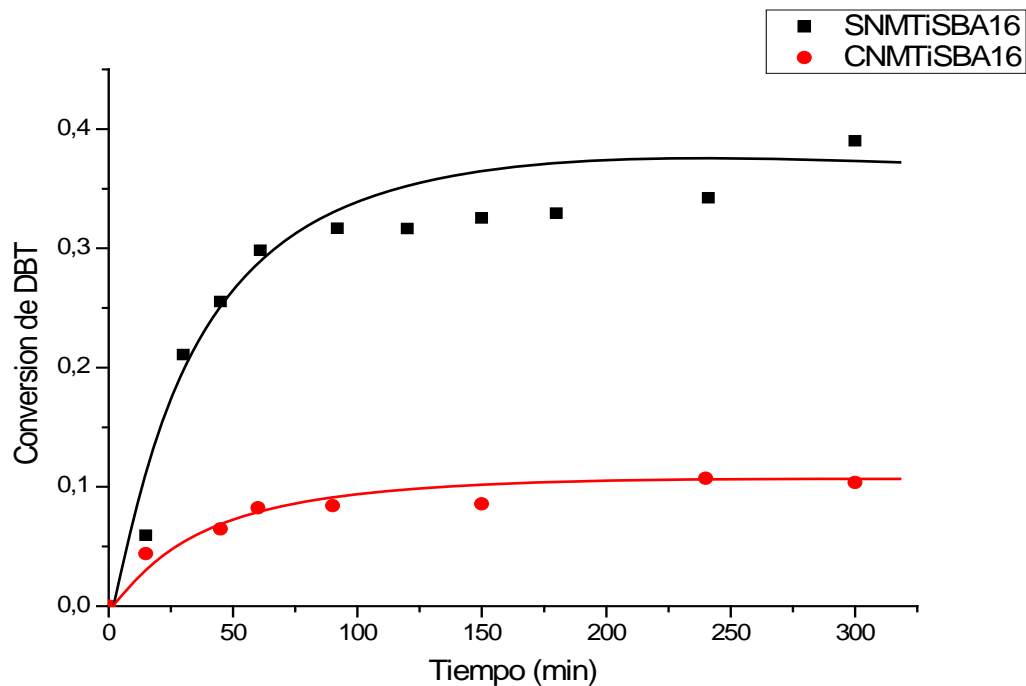


Figura 65. Comparación de las conversiones de SNMTS16 y CNMTS16

En la tabla 15 se muestra las constantes de velocidad de los sulfuros como de los carburos de NiMo soportados con ambos soportes mesoporosos utilizados en este trabajo de investigación.

Tabla 15: Comparación de varias constantes de velocidad en los sulfuros y carburos NiMo soportado en SBA y modificados con titania

CATALIZADORES	$k \times 10^{-3} (min^{-1})$	$k \times 10^{-5} (m^3/Kg \text{ cat } s)$
CNMS16	0.7397	0.48712
SNMTS15	1.3049	0.9497
SNMS16	1.3344	1.1053
SNMT16	1.4000	1.0954
CNMS15	2.2997	1.5144
SNMS15	2.4828	3.2972
CNMTS16	2.7612	0.1822
CNMTS15	3.2128	2.1838

En dicha tabla se muestra un efecto inestable del titanio incorporado al soporte mesoporoso, dado que la constante de velocidad de reacción se incrementa hasta en un orden de magnitud cuando fue utilizado el soporte SBA-15 y SBA-16 con titanio que sin utilizar titanio. De hecho fueron superiores tanto en 1 a 5 en orden de magnitud los carburos de NiMo soportados en SBA modificados con Ti que los sulfuros del mismo metal. En la tabla 16 se presentan las velocidades de reacción los sulfuros y carburos de NiMo así como en las figuras 66 y 67 donde se presenta las velocidades iniciales.

Tabla 16: Comparación de las velocidades de reacción de los sulfuros y carburos NiMo soportado en SBA y modificados con titania

CATALIZADORES	$RX10^{-3}$ (mol/lmin)
SNMS16	1.15
SNMS15	1.17
SNMTS15	1.18
SNMTS16	1.18
CNMTS16	2.22
CNMS15	2.53
CNMS16	5.83
CNMTS15	2.89

Las velocidades de reacción reportadas en la tabla 16, muestran que dichas velocidades al estado pseudo-estable fueron favorables para los carburos de NiMo en ambos soportes.

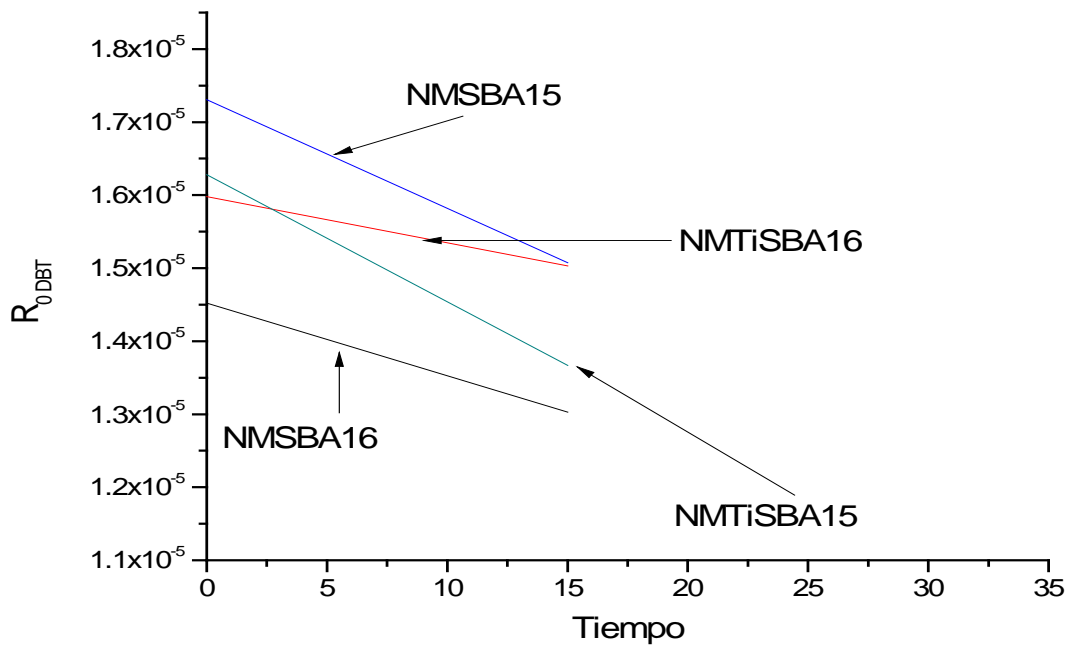


Figura 66. Velocidad inicial los sulfuros de NiMo soportados con SBA modificados con Titania en la reacción de DBT.

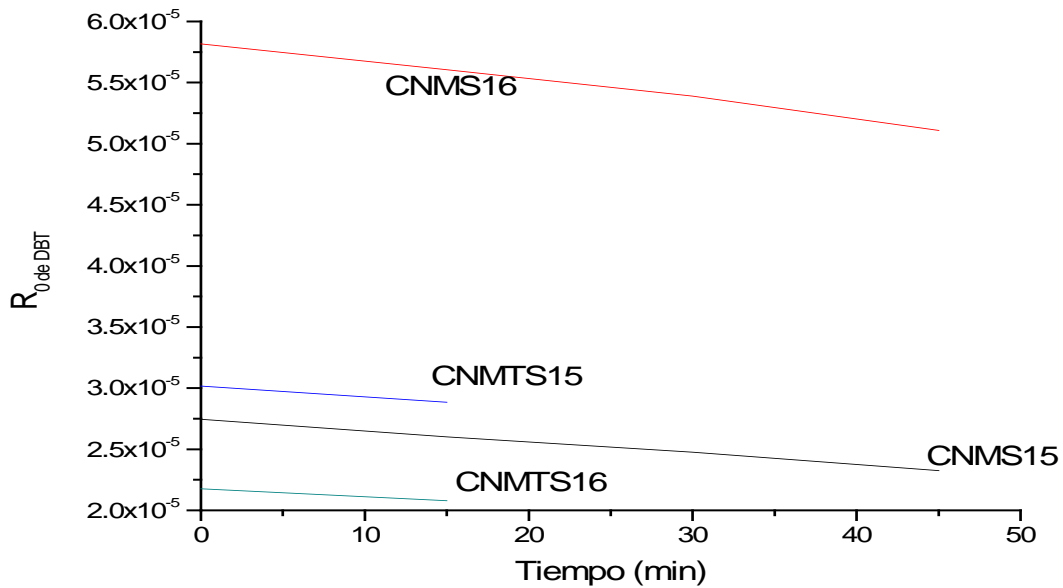


Figura 67. Velocidad inicial los carburos de NiMo soportados con SBA modificados con Titania

La reacción llevada a cabo es de una cinética de pseudo primer orden y el mecanismo de reacción de la reacción de HDS de DBT, actualmente este mecanismo es el más aceptado y ha sido corroborado por muchas investigaciones posteriores, otros mecanismos propuestos son solo simplificaciones de este esquema de reacción.

Este mecanismo presenta 2 rutas de reacción secuencial y paralela, además el mecanismo indica que la conversión se lleva a cabo vía el patrón de menos consumo de hidrógeno (ver figura 68). La primera involucra la ruptura de los enlaces C-S conservando los anillos aromáticos y produciendo Bifenilo (BF), esta vía de reacción es conocida a menudo como Desulfuración Directa (DSD) o Hidrogenólisis. Una vez producido el BF, se hidrogena uno de los anillos aromáticos para producir el Ciclohexilbenceno (CHB), este último paso es muy lento. La segunda ruta es la de Hidrogenación Directa (HID), donde el heteroátomo se conserva pero uno de los anillos aromáticos se hidrogena, ocasionando la formación de compuestos parcialmente hidrogenados, como el Tetrahidro-dibenzotiofeno (THDBT) y el Hexahidro-dibenzotiofeno (HHDBT), dado que estos compuestos son inestables, reaccionan rápidamente a través de la ruptura del enlace C-S y una segunda hidrogenación para producir CHB, donde convergen las 2 vías de reacción, finalmente el segundo anillo aromático es hidrogenado para producir el Bicyclohexil (BHC).

En la figura 69 se observa que el catalizador NMS15, NMST15 y NMST16 su mecanismo de reacción fue una hidrogenación y luego una hidrodeshulfuración en cambio el catalizador NMS16 se fue por el mecanismo de hidrodeshulfuración directa. En la figura 70 todos los catalizadores en su fase de carburo muestran que el camino de reacción es de hidrogenación y luego una hidrodeshulfurización.

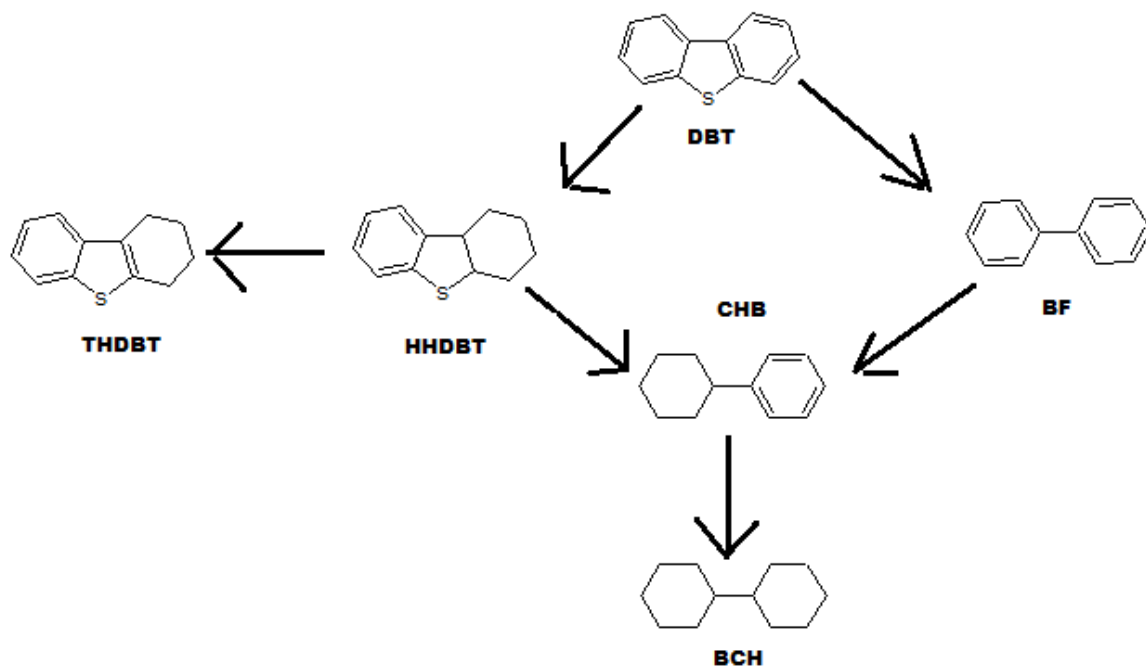


Figura 68. Ruta de Conversión de DBT a BCH por HDS o HID

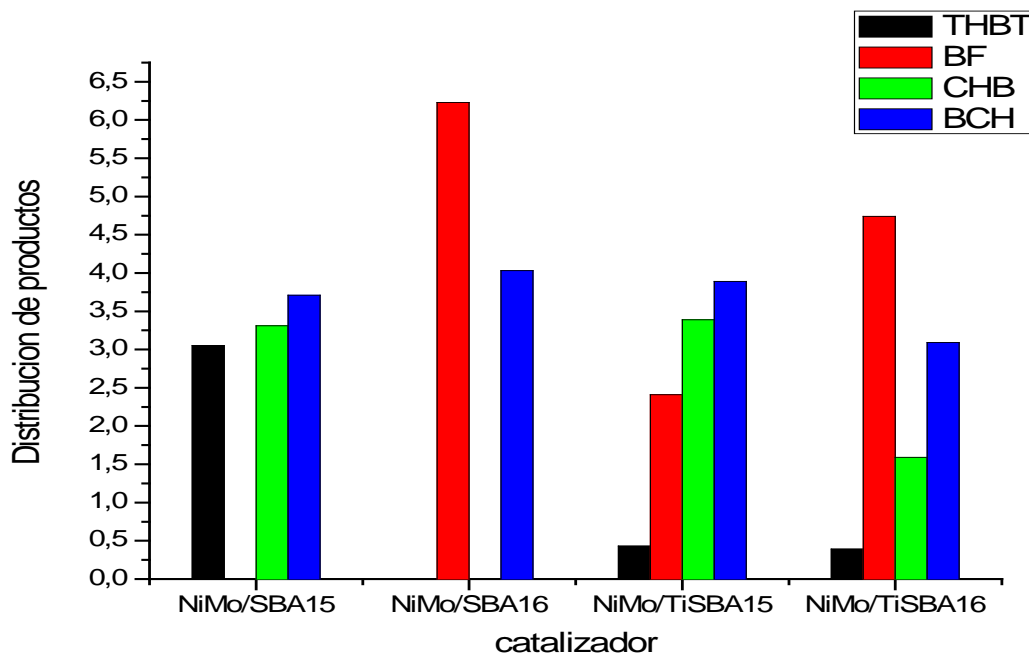


Figura 69. Distribución de productos al 10% de conversión de DBT utilizando sulfuros de NiMo con sus diferentes soportes.

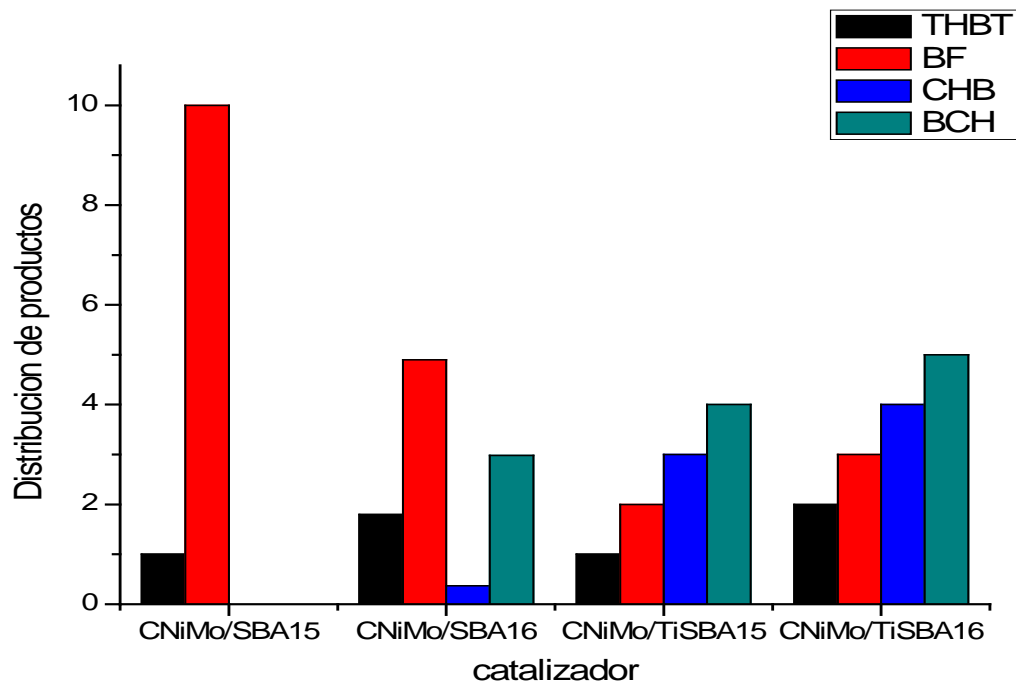


Figura 70. Distribución de productos al 10% de conversión de DBT utilizando carburos de NiMo con sus diferentes soportes

IV. Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores de NiMo soportados con materiales mesoporosos tipo SBA15, SBA16, TiSBA15 y TiSBA16 estas últimas modificadas con Titania, la síntesis de catalizadores se llevó mediante la técnica humedad en exceso.

Los materiales del tipo SBA15 fueron sintetizados a 45°C y para la SBA16 a 60°C para las modificaciones con Titania se llevó mediante la técnica utilizada por Klimova y col 2009 [87]. Y la impregnación de los metales se llevó sucesivamente.

Los patrones de difracción de cada una de los soportes de silicio SBA15 exhiben un pico intenso en 0.5° en la escala 2θ y corresponde al plano (1 0 0) y otros dos picos de menor intensidad en 0.75° y 1° correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0) respectivamente. Los tres picos que caracterizan a los materiales mesoestructurados corresponden a una estructura hexagonal de poros 2D bien definida. Los patrones de difracción del soporte S16 SBA16 exhiben un pico intenso en 0.6° en la escala 2θ y corresponde al plano (1 0 0) y otros dos picos de menor intensidad en 0.8° y 1.1° correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0) respectivamente. Los tres picos que caracterizan a los materiales mesoestructurados corresponden a una estructura hexagonal de poros 2D bien definida

Las propiedades texturales de los soportes de silicio utilizados como moldes fueron determinados mediante fisisorción de nitrógeno. El diámetro de poro oscila entre 32 y 46 Å para los de tipo SBA15 y SBA16, mientras que para los modificados con Titania 31 y 40 Å no hay tanta variación entre ambos esto es debido a que no hubo un colapso en la estructura de la SBA15 mediante la técnica de injerto que se hizo. El área específica varía entre 680 y 770 m²/g para la SBA15 y SBA16. El volumen de poro que presentan todos los soportes de silicio varía entre los 0.66 y 0.87 cm³/g en cambio los modificados con Titania hay un

decremento en su volumen ya que esta se incorporó dentro de los poros de la SBA.

Todos los materiales SBA15, SBA16 y los modificados con Titania y MCM presentan isothermas tipo IV, que es característica de sólidos mesoporosos, la cual presenta un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. El lazo de histéresis es del tipo H2 para las SBA15 y muy reducida o casi nula para las modificadas con Titania. La temperatura inicial de síntesis de los materiales de silicio juega un papel muy importante en la morfología de la partícula resultante, ya que esta influye en la viscosidad de la solución inicial, permitiéndole adquirir diferentes morfologías dependiendo del patrón de flujo que altere el equilibrio del sistema. Así, al trabajar a temperaturas cercanas a la ambiente la solución inicial se disuelve rápidamente y se homogeniza, dando lugar a partículas de menor tamaño cuya morfología no es afectada por algún patrón de flujo

En los difractogramas de los catalizadores se aprecia que el segundo pico característico y tercer hay una disminución grande esto debido a la alta concentración de metal añadido a la estructura de la SBA15 y SBA16. Para los catalizadores modificados con Titania se observa que incrementa la intensidad de estos picos debido a que la Titania hace que la dispersión de los metales sea mucho mejor que si se tiene solamente el sólido puro. Las propiedades texturales de los materiales de catalizadores hay una disminución muy grande en el área activa que va desde los 50 hasta los 100 m²/g, se reportaron diámetros de poro entre 60 y 100 Å. Además presentan isothermas tipo IV, que es característica de sólidos mesoporosos, la cual presenta un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. El lazo de histéresis es del tipo H2 para las todos los catalizadores sintetizados.

En las graficas 62, 64 y 65 la conversión se ve más favorable hacia los sulfuros pero, en la grafica 63 la conversión es hacia el carburo de NiMo/TiSBA15 debido a que la titania se incorporo en la estructura de la SBA-15 y dando a esta una buena definición de los picos característicos de la SBA-15, además por tener un área grande y poro bien definido.

Las velocidades de reacción reportadas en la tabla 16, muestran que dichas velocidades al estado pseudo-estable fueron favorables para los carburos de NiMo en ambos soportes.

En los catalizadores en su estado de sulfuro el mecanismo que se llevo fue de hidrogenación directa seguida de una desulfurización a excepción del Catalizador de NiMo/SBA-16 en su estado de sulfuro, por otra parte los catalizadores en su estado carburado mostraron una hidrogenación directa y luego una hidrodesulfuración a excepción del carburo de NiMo/SBA15 que fue el que tuvo una mayor conversión y un camino de desulfurización directa.

Bibliografía

1. I.Q Alejandro Montesinos Castellanos tesis de maestría Efectos cineticos por el carbazol en la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno en un catalizador de NiMoP-Al₂O₃ y catalizadores soportados con base de platino marzo de 2002.
2. <http://www.imp.mx/petroleo/>Jueves, 18 Septiembre, 2008 19:43 por Gerencia de Comunicación Social y Relaciones Públicas
3. <http://www.biodisol.com/medio-ambiente/que-es-el-petroleo-tipos-de-petroleo-hidrocarburos-west-texas-intermediate-petroleo-brent-blend-clasificacion-del-crudo/>
4. The desulfurization of heavy oils and residua, James G. Speight, Volumen 4 editorial DEKKER, pag 15, 1981
5. <http://www.lasnoticiasmexico.com/184761>
6. www.pemex.com/
7. <http://www.sagan-gea.org/hojared/CAtm.html>
8. Sierra M.E., " Reducción de Azufre en Combustibles: el Caso de México ", Seminario Internacional Experiencias latinoamericanas en la introducción de combustibles limpios, noviembre, 2004
9. <http://www.sma.df.gob.mx/simat/pnlluvia.htm>
10. Santillan Vallejo L.A., " Carburos y nitruros bimetálicos de Ni-Mo y Co-Mo dopados con fósforo para la hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno", Tesis de Maestría, (2004), ITCM.
11. Chen C. F., Lin Y. C., Cheng H. H., Chen Y. C., Chemical Physics Letters, 382, 296-501, (2003).
12. F. Albertos de Benito tesis de maestría Procesos de hidrotreatmento para la producción de diesel de bajo azufre, ingeniería química mayo 2003
13. Gates B, Katzer J. R. Schuit G. C.A. Chemistry Of Catalytic Proceses 1979 Ed McGraw Hill
14. Girgis M.J, Gates B., Reviews indEngChem Res 1991 30, 2021 2058
15. Speight, J.G. The desulfuration of heavy oils and residua. Marcel Dekker, New York 1981

16. Lauritsen J. V.; Helveg S., Lægsgaard E., Stensgaard I., Clausen B. S., Topsøe H., Besenbacher F. *J. Catal.* 197(2001) 1
17. Iwamoto R., Grimblot J. *Adv. Catal.* 44(2000) 417.
18. Robinson W. R. A. M., van Gestel J. N. M., Korányi T. I., Eijsbouts S., van derKraan A. M., Van Veen J. A. R., de Beer V. H. J. *J. Catal.* 161(1996) 539.
19. Andreev A., Vladov Ch., Prahov L., Atanasova P. *Appl. Catal. A: Gen.* 108(1994)L97.
20. Oyama S. T. *J. Catal.* 216(2003) 343
21. Aronsson B., Lundström T., Rundqvist S. Borides, silicides and phosphides. Methuen, London/Wiley, New York, 1965.
22. Clark P. A., Oyama S. T. *J. Catal.* 218(2003) 409
23. Zuzaniuk V., Prins R. *J. Catal.* 219(2003) 85.
24. Stinner C., Prins R., Weber Th. *J. Catal.* 219(2003) 85.
25. Topse H., Clausen B. S., Massot F. E., Hydrotreating catalysis, Alemania. Ed. Springer, (1996).
26. A. Corma, From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.*, 97, 2373-2419. 1997
27. C.T. Kresge; m.e.Leonowicz; W.J. Roth; J.C. Vartuli, J.S. Beck Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359, 710-712. 1992.
28. J.S. Beck; J.C. Vartuli; W.J. Roth; M.E. Leonowicz; C.T Kresge; K.D. Schmitt; C.T.W. Chu; D.H. Olson; E.W. Sheppard; S.B. Miccullen; J.B. Higgins, J.L. Schlenker, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834-43. 1992.
29. Q. Huo; D.i. Margolese; u. Ciesla; P. Feng; T.e. Gier; P. Sieger; R. Leon; p. m.; Petroff, f., Schüth, g.d. : sticky generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *nature*, 368, 317-321 1994.
30. Q. Huo; D.i. Margolese; u. Ciesla; P. Feng; T.e. Gier; P. Sieger; R. Leon; p. m.; Petroff, f., Schüth, g.d., organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays? *Chem. Mater.*, 6, 1176-1191, 1994.

31. C.J Brinker. Structure of sol-gel. derived glasses. *Glass Science and Technology* 4A:169-230, 1990
32. F. Kleitz, T. W. Kim, and R. Ryoo. Phase domain of the cubic $im\bar{3}m$ mesoporous silica in the EO106PO70EO106-butanol-H₂O system. *Langmuir*, 22(1):440–445, 2006.
33. Dongyuan Zhao, Jianglin Feng, Qisheng Huo, Nicholas Melosh, Glenn H. Fredrickson, Bradley F. Chmelka, * Galen D. Stucky Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores Vol. 279. no. 5350, pp. 548 – 552 *Science* 23 January 1998.
34. P. Y. Feng, X. H. Bu, and D. J. Pine. Control of pore sizes in mesoporous silica templated by liquid crystals in block copolymer-cosurfactant-water systems. *Langmuir*, 16(12):5304–5310, 2000.
35. D. Y. Zhao, J. Y. Sun, Q. Z. Li, and G. D. Stucky. Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. *Chemistry of Materials*, 12(2):275–+, 2000.
36. R. Ryoo, C. H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, and M. Jaroniec. Block-copolymer templated ordered mesoporous silica: Array of uniform mesopores or mesopore micropore network? *Journal of Physical Chemistry B*, 104(48):11465–11471, 2000.
37. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, and F. Fajula. True microporosity and surface area of mesoporous SBA-15 silicas as a function of synthesis temperature *Langmuir*, 17(26):8328–8335, 2001.
38. Galarneau, N. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, and F. Fajula. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New Journal of Chemistry*, 27(1):73–79, 2003.
39. S. Ruthstein, V. Frydman, and D. Goldfarb. Study of the Initial Formation Stages of the Mesoporous Material SBA-15 Using Spin-Labeled Block Co-polymer Templates. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(26):9016–9022, 2004.
40. V. T. Hoang, Q. L. Huang, M. Eic, T. O. Do, and S. Kaliaguine. Structure and diffusion characterization of SBA-15 materials. *Langmuir*, 21(5):2051–2057, 2005.
41. T. W. Kim, R. Ryoo, M. Kruk, K. P. Gierszal, M. Jaroniec, S. Kamiya, and O. Terasaki. Tailoring the pore structure of SBA-16 silica molecular sieve through the

- use of copolymer blends and control of synthesis temperature and time. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(31):11480–11489, 2004.
42. T. W. Kim, R. Ryoo, M. Kruk, K. P. Gierszal, M. Jaroniec, S. Kamiya, and O. Terasaki. Tailoring the pore structure of SBA-16 silica molecular sieve through the use of copolymer blends and control of synthesis temperature and time. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(31):11480–11489, 2004.
43. Sayari A., Han B. H., Yang Y. J. *Am Chem. Soc.*, 126, 14348, 2004
44. Gómez Reynoso, Ramírez J., Nares R., Luna R., Murrieta F., *Journal of Catalysis*, 107–108, 926–932, 2005.
45. Song, K.M. Reddy, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 41 567, 1996
46. Vradman Leonid, Titelman Leonid, Herskowitz Moti, *Microporous and Mesoporous Materials*, 93, 313-317, (2006).
47. Lee J. S., Volpe L., Ribeiro F.H., Boudart M., *Journal of Catalysis*, 112, 44-53, (1988).
48. Masatoshi Nagai, SudaToshiji, Shizo Omi, *Proceedings of 24th Nat. Meet. of America Chem. Soc.*, 7-11, 555-557, (1997).
49. Miyao T., Oshikawa K., Omi S., Nagai M., *Proc. of North America Cat. Soc.*, 90, (1997).
50. Park Park D., Nishuyama N., Egashira Y., Ueyama K., *Micropor. and Mesopor. Mater*, 66, 69, (2003).
51. *J. Am. Chem. Soc.*, Zhao D. Y., Huo Q. S., Feng J.L., Chmelka B. F., Stucky, G. D., 120, 6024, 1998.
52. Humphrey H. P. Yiu, Catherine H. Botting, Nigel P. Botting and Paul A. Wright Size selective protein adsorption on thiol-functionalised SBA-15 mesoporous molecular sieve *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, 2983–2985, 2001.
53. E. B. Celer, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 14408 (2006).
54. R. M. Grudzień, B. E. Grabicka, M. Jaroniec, *Adsorption* 12, 293 (2006).
55. J. S. Lettow, Y. J. Han, P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. Zhao, G. D. Stucky, J. Y. Ying, *Langmuir* 2000, 16, 8219.
56. M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* 2000, 12, 1961.

57. W.W. Lukens, Jr., P. Schmidt-Winkel, D. Zhao, J. Feng, G. D. Stucky, *Langmuir*, 15, 5403, 1999.
58. Y.-H. Yue, A. Gedeon, J.-L. Bonardet, J. B. d'Espinose, N. Melosh, J. Fraissard, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 129,
59. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Commun*, 246, 1996.
60. Shih-Chieh Chang and Michael H. Huang Formation of Indium Nitride Nanorods within Mesoporous Silica SBA-15 *Inorg. Chem.* 2008
61. D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279(5350):548–552, 1998.
62. Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, H. J. Shim, and R. Ryoo. Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials. *Nature*, 408(6811):449–453, 2000.
63. Ken Brakke. *Surface Evolver*, 2005.
64. Rafal M. Grudzien, Bogna E. Grabicka and Mietek Jaroniec Effective method for removal of polymeric template from SBA-16 silica combining extraction and temperature-controlled calcination *Journal of Materials Chemistry* 819-823 19th December 2005
65. Young Kyu Hwang a, Jong-San Chang a, Young-Uk Kwon b,* , Sang-Eon Park Microwave synthesis of cubic mesoporous silica SBA-16 *Microporous and Mesoporous Materials* 68 (2004) 21–27
66. Juan Carlos Amezcua, Lilia Lizama, Cecilia Salcedo, Ivan Puente, Jose Manuel Domínguez, Tatiana Klimova *Catalysis Today* 107–108 (2005) 578–588
67. S. Perathoner, P. Lanzafame, R. Passalacqua, G. Centi R. Schlögl, D.S. Su *Microporous and mesoporous materials* 90, 347-361 (2006).
68. Orcun Ergun, Osman Karslion Glu, Aysen Yilmaz, Deniz, (2007) 501 – 508.
69. O. Gutiérrez-Tinoco, K. Romero-Moreno, E. Leocadio-Cerón, G. Fuentes-Zurita y T. Klimova-Berestneva *REVISTA MEXICANA DE INGENIERÍA QUÍMICA* Vol. 5, No.3 (2006) 179-187
70. Babich I. V., Moulijn J. A., *Fuel*, 82, 607-631, (2003).

71. Valérie Vanrysselberghe, Raphaël Le Gall, and Gilbert F. Froment Hydrodesulfurization of 4-Methyldibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ Catalyst: Reaction Network and Kinetics Ind. Eng. Chem. Res., 37 (4), 1235 -1242, 1998
72. Takaakil soda, Shinichi Nagao, Xiaoliang Ma, Yozo Korai, and Isao Mochida Hydrodesulfurization of Refractory Sulfur Species. 1. Selective Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene in the Major Presence of Naphthalene over CoMo/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ Blend Catalysts Energy Fuels, 10 (2), 482 -486, 1996
73. Volpe L. y Boudart M., Journal of Solid State Chemistry., 59, 332-347, (1985).
74. Aegerter P. A., Quigley W. C., Simpon J. Ziegler D., Logan J., Bussell M., Journal of Catalysis, 164, 109-121, (1996).
75. Dolce G.M., Savage P.E. y Thompson L.T., Energy & Fuels, 11, 668-675, 1997).
76. Li S., Kim W. B., Lee J. S., Chem Mater, 10, 1853-1862, 1998
77. Choi J. S., Bugli G., Djega-Maradassou G., J. Catal., 193, 238, 2000.
78. K. Miga, K. Stanczyk, C. Sayag, D. Brodzki, G. Djega-Mariadassou, J. Catal. 183, 63, 1999.
79. Cid R., Atanasova P., López R. Palacios J.M., López Agudo, Journal of Catalysis, 182, 328-338, (1999).
80. Sampieri A., Pronier S., Blanchard J., Breyse M., Brunet S., Journal of Catalysis, 107–108, 537–544, (2005).
81. M.C Alejandro Montesinos castellanos tesis de doctorado síntesis, caracterización y evaluación catalítica del sistema MoP/Al₂O₃ pag 165 2007.
82. Hongli Guo, Yinyong Sun, Roel Prins Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt supported on g-Al₂O₃, SBA-15, and HZSM-5 Catalysis Today 130 (2008) 249–253.
83. Huamin Wang, Roel Prins Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over NiMoS₂/c-Al₂O₃ Journal of Catalysis 264 (2009) 31–43
84. Kinya Sakanishi), Tomoshige Nagamatsu, Isao Mochida, D. Duayne Whitehurst Hydrodesulfurization kinetics and mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene

- over NiMo catalyst supported on carbon Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 155 _2000. 101–109
85. Reyes de la Torre A. I., " Desarrollo de catalizadores de carburos de metales de transición para la hidrodeshulfuración de tiofeno y cargas compuestas ", Tesis de Maestría, 2001
 86. Santillan Vallejo L.A., " Carburos y nitruros bimetálicos de Ni-Mo y Co-Mo dopados con fósforo para la hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno", Tesis de Maestría, (2004), ITCM.
 87. Tatiana Klimova Berestheva tesis denominada Desarrollo de catalizadores para hidrodeshulfuración profunda pág. 85 2007
 88. DOLLIMORE, D., SPOONER, P. y TURNER, A.; Surf. Technol., 4, 121 (1976).
 89. SUTHERLAND, J.; «Porous Carbon Solids», p. 1. Academic Press, Londres (1967).
 90. BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.E y TELLER, E.; J. Am. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).
 91. UNTGEN, H.; Carbon, 15, 273 (1977).
 92. <http://www.angelfire.com/mi3/mambuscay/Art6.htm>1999-2003alexandersaavedramambuscay
 93. P. Atasanova, T. Halacher. J. Uchetil, A. Lopez-Agudo. Applcatal 161 (1997) 105
 94. J. Ramirez, V.M. Castaño, C. Leclecq, A. Lopez-Agudo. Applcatal 62 (1992) 251.

APENDICE A

La conversión para un reactor Batch fue calculada empleando la fórmula de la ecuación 1:

$$x_a = \frac{\sum \text{moles de producto}}{\sum \text{moles de producto} + \text{moles de reactivo}} = \frac{\sum A_i}{\sum A_i + A_a} \quad (1)$$

Dónde:

A_a = Área bajo la curva del reactivo.

A_i = Área bajo la curva del producto.

La selectividad fue obtenida de acuerdo con la ecuación 2

$$S_{\text{Producto}} = \frac{A_{\text{Producto}}}{\sum A_{\text{Productos}}} = \frac{A_{\text{Producto}}}{A_{BF} + A_{CHB} + A_{DCH}} \quad (2)$$

Dónde:

S = Selectividad

A = Área bajo la curva obtenida del cromatógrafo

BF = Bifenilo

CHB = Ciclohexilbenceno

BHC = Biciclohexil

La velocidad de reacción fue estimada de acuerdo con la ecuación 3:

$$r_{DBT} = \frac{(F_{oDBT})(x_{DBT})}{m} \quad (3)$$

Dónde:

r_{DBT} = Velocidad de reacción del DBT (mol/g-s).

F_{0DBT} = Flujo molar de DBT inicial (mol/s).

X_{DBT} = Conversión de DBT.

m = masa del catalizador (g).

El modelo cinético de pseudo primer orden ha sido empleado frecuentemente para correlacionar los datos de HDS de DBT, de esta manera, la ecuación de velocidad integrada para el modelo de pseudo primer orden en un reactor de flujo tapón se muestra en la ecuación 4

$$-[\ln(1-x)] = k_{HDS} \frac{W}{F_{DBT0}} \quad (4)$$

Dónde:

k_{HDS} = Constante de velocidad global (mol/ Kg de cat-h)

W = Masa del catalizador (kg)

F_{DBT0} = Flujo molar de DBT inicial (mol/h)

x = Conversión