



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

ESTUDIO DE CATALIZADORES $PtMo$ SOPORTADOS EN TAMICES
MOLECULARES TITANIOSILICATO DEL TIPO MCM-41
(Modalidad: Tesis de Grado)

YESSICA MICHEL NATERA TRUJILLO

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

CUMANÁ, 2013

ESTUDIO DE CATALIZADORES PtMo SOPORTADOS EN TAMICES
MOLECULARES TITANIOSILICATO DEL TIPO MCM-41

APROBADO POR:

Dr. Ernesto Bastardo
Asesor

Dr Oscar GonzalesJurado
Principal

Dr. Jesús Lezama
Jurado Principal

INDICE

DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTO	iii
LISTA DE TABLAS	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS.....	vii
RESUMEN.....	viii
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 CATALISIS	1
1.1.1 Catálisis Homogénea y Catálisis Heterogénea.....	2
1.2 MATERIALES POROSOS Y SU CLASIFICACIÓN.....	5
1.2.1 Material Mesoporoso MCM-41	6
1.2.2 Mecanismos de Formación del Material MCM-41	7
1.3 ADSORCIÓN DE GASES SOBRE SÓLIDOS	8
1.4 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS SÓLIDOS PREPARADOS.....	8
1.4.1 Difracción de rayos X	10
1.4.2 Medidas del área superficial por el método de Brunauer-Emmett-Teller	12
1.4.3 La Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET).....	12
1.5 HIDROTRATAMIENTO.....	12
1.5.1 Hidrodesulfuración.....	13
1.6 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN.....	17
METODOLOGÍA.....	19
2.1 SÍNTESIS DE LOS SOPORTES	19
2.1.1 MCM-41 puro de óxido de silicio	19
2.1.2 Síntesis de los titaniosilicatos relación Si/Ti 20, 40 y 60.....	19
2.2 IMPREGNACIÓN DE LOS METALES.....	20
2.3 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES	20

2.3.1 Difracción de rayos X	20
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	21
2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	21
2.3.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	21
2.3.5 Medidas del área superficial por el modelo de Brünauer-Emmett- Teller.....	21
2.4 MEDIDAS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	22
2.4.1 Pre-tratamiento de reducción – sulfuración	22
2.4.2 Reacción de hidrosulfuración de tiofeno.....	22
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
3.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	24
3.2 Micrografía Electrónica de Trasmisión (MET)	27
3.3 Área Superficial mediante el método de BET	28
3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	29
3.5 Análisis Químico	33
3.6 Espectros de FT-IR de los catalizadores.....	33
3.7 Porcentaje de conversión de tiofeno para los catalizadores.....	36
CONCLUSIONES.....	44
BIBLIOGRAFÍA.....	46
APÉNDICE	50
HOJAS DE METADATOS.....	53

DEDICATORIA

Desde niña me planteé la meta de obtener un título universitario y a través de los años mis gustos se afinaron y cada día me incliné más y más por la investigación y el descubrimiento de nuevas cosas, hoy después de haber pasado por tanto altibajos me siento profundamente agradecida y contenta por haber logrado mi sueño eterno, sin embargo, en toda esta lucha no estubo sola y es por eso que este maravilloso logro se lo dedico a varias personas:

Ante todo a Dios mi señor por haberme escuchado en mis oraciones cada noche y ayudarme siempre y ser mi luz en los momentos en que sentí tanta oscuridad cerca de mí.

A mi madre Rosa de Natera por su amor, paciencia, entendimiento y regaños ya que sin ella no sería la persona que soy tanto a nivel personal como académico, gracias mamá por tanto sacrificio y amor que me has brindado durante toda mi vida. A mi hermana Yamisley Natera de Castañeda, por ser una segunda madre para mí por siempre estar dispuesta a escucharme y entenderme como nadie, siempre dándome el consejo y las palabras correctas en los momentos más necesarios, tú al igual que mi madre has sido mi fuente de inspiración y modelos a seguir en la vida.

A mi Padre Miguel Natera por estar a mi lado siempre. A mi Hermano Jairo Natera, por ayudarme en tantas ocasiones y enseñarme fortaleza en la vida.

A mis sobrinos Rosa Natera, Jairo Natera, Rosangel Castañeda y Cesar Castañeda porque en ellos veo reflejado el futuro y por inspirarme a ser cada día mejor persona para que posean buenos modelos a seguir y dentro de unos años sean adultos responsables y de buen sentimiento.

A mi amigo y compañero de estudio Pablo Ramírez por brindarme ayuda y ser un guía siempre que lo necesite.

A John Márquez, una persona especial que ha sabido compartir conmigo los momentos tanto de felicidad como de tristeza, brindarme el apoyo necesario en mis altas y bajas, así como en largas jornadas de estudios, llenándome el corazón de alegría.

A mi tía Dellanira Trujillo, a mis primos Dayana Gonzalez, Victor Maurera, Victoria Maurera y a mi padrino Cesar Castañeda por su cercanía y brindarme siempre el cariño y apoyo en tantos años de lucha.

Ustedes siempre han estado presente en mi vida y de una u otra forma han contribuido a que esta meta se realice, es por ello que este logro no es solo mio sino que también se los dedico de ustedes.

AGRADECIMIENTO

A lo largo de mi formación profesional quisiera agradecerles a muchas personas, instituciones educativas y de investigación por contribuir a alcanzar una de mis metas más importantes, estas son:

Al Departamento de Química de la Universidad de Oriente, por concederme el honor de cursar mis estudios superiores en sus instalaciones, al igual que sus profesores por darme una formación profesional sólida.

Al Dr. Ernesto Bastardo, por darme la oportunidad de pertenecer a su laboratorio como tesista, por ser un guía, facilitador de conocimientos e inspiración a lo largo de este trabajo de investigación, así como dentro de las aulas.

Al Lcdo. Franklin Méndez del Lab. De Fisicoquímica de Superficies del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), por brindarme la ayuda necesaria en la realización de los análisis en las pruebas catalíticas de HDS.

Al TSU José Luis Prin, del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA), por la ayuda brindada en los análisis de microscopía electrónica de barrido y de transición. También a los TSU Oscar Zorrilla y Pablo Quiroz del Lab. Geológico de la refinería El Chaure, por su colaboración en los análisis de difracción de rayos X.

A todas estas y otras personas e instituciones que de forma directa o indirecta contribuyeron a que yo alcanzara esta meta tan anhelada, mil gracias.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Valores de área superficial (A.S) para los materiales preparados	29
Tabla 2. Porcentaje(%) atómico de los catalizadores	33
Tabla 3 Porcentaje de conversión de catalizador por minutos	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Perfil energético en una reacción catalizada y no catalizada.....	1
Figura 2. Posibles vías de mecanismo para la formación del MCM-41.....	7
Figura 3. Condición de difracción de Bragg.....	11
Figura 4. Mecanismos de reacción propuestos para la HDS de tiofeno.....	15
Figura 5. Sitios activos presentes en la superficie de un catalizador de HDS.....	16
Figura 6. Patrones de DRX del material MCM-41.....	24
Figura 7. Patrones de DRX de los materiales Si/ti=20, 40 y 60.....	26
Figura 8. Patrones de DRX de los catalizadores PtMo-MCM-41; PtMo-Si/ti=20; PtMo-Si/Ti=40 y PtMo-Si/Ti=60.....	27
Figura 9. Micrografía de transmisión del material MCM41.....	28
Figura 10. Micrografía de barrido del MCM-41.....	30
Figura 11. Micrografías de barrido del Si/Ti 20 (a), 40 (b) y 60 (c).....	31
Figura 12. Micrografía de barrido del materialPt-Mo/MCM-41.....	32
Figura 13. Micrografía de barrido del materialPt-Mo/MCM20.....	32
Figura 14. Micrografía de barrido del materialPt-Mo/MCM40.....	32
Figura 15. Micrografía de barrido del materialPt-Mo/MCM60.....	32
Figura 16. Espectro de FT-IR del catalizador PtMo-MCM-41.....	34
Figura 17. Infrarrojos de los catalizadores PtMo-Si/Ti 20 (a); PtMo-Si/Ti 40 (b) y PtMo-Si/Ti 60 (c).....	35
Figura 18. Porcentaje de conversión del tiofeno para el catalizador platino molibdeno (PtMo) soportado en MCM-41.....	37
Figura 19. Porcentaje de conversión del tiofeno para el catalizador platino molibdeno (PtMo) soportado en Si/Ti 20.....	38
Figura 20. Porcentaje de conversión del tiofeno para el catalizador platino molibdeno (PtMo) soportado en Si/Ti 40.....	39
Figura 21. Porcentaje de conversión del tiofeno para el catalizador platino molibdeno (PtMo) soportado en Si/Ti 60.....	40

Figura 22. Conversión del tiofeno en función del tiempo para el catalizador comercial ALBEMARLE.....	41
Figura 23. Conversión del tiofeno en función del tiempo para el catalizador comercial AERO	42
Figura 24. Esquema del sistema empleado para las reacciones catalíticas.	50

LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Brunaüer-Emmett-Teller
DDS	Desulfuración directa
DRX	Difracción de Rayos X
HDS	Hidrodeshulfuración
HYD	Hidrogenación
MET	Microscopia Electrónica de Transmisión
TEOS	Tetraetilortosilicato
MEB	Microscopia Electronica de Barrido
FTIR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

RESUMEN

En este trabajo se preparó el soporte MCM41; también se prepararon soportes de titaniosilicato 20, 40 y 60 cuyas proporciones definen la cantidad de titanio; procediéndose luego a impregnarlos con las fases activa y promotora, heptamolibdeno de amonio y cloruro de platino, respectivamente, mediante el método de impregnación incipiente sucesiva; obteniéndose así los catalizadores correspondientes. Los resultados obtenidos fueron analizados por: el patrón de difracción de rayos X del soporte MCM-41 puro de óxido de silicio, en el cual mostró cuatro reflexiones características de este material, confirmando su estructura hexagonal; y los materiales de silicio modificados con titanio, en proporciones en mol Si/Ti=20, 40 y 60, obteniéndose que la estructura es un poco modificada con la introducción del titanio. Por otro lado, los patrones de difracción para los catalizadores Pt-Mo soportados en sus fases oxídicas, mostraron para todos los materiales, las reflexiones correspondientes a la fase de trióxido de molibdeno ortorrómbico. En la micrografía de transmisión del soporte MCM-41 de forma transversal, se mostraron unas líneas con un buen orden en su arreglo, correspondientes a los poros del material, confirmando el orden en el arreglo de los poros del MCM-41. En sus áreas superficiales se observó que todas fueron altas, en especial el material MCM-41 puro de óxido de silicio, con un área superior a 1000 m²/g. La morfología de los materiales se mostró mediante la micrografía de barrido, observando la morfología original del material MCM-41 con partículas esféricas, mientras que en los titaniosilicatos se observaron partículas de mayor tamaño, siendo posiblemente, óxido de titanio. En los catalizadores se obtuvo, que en todos ellos, se conserva la morfología original de sus soportes y en la mayoría de los casos, la presencia de partículas tubulares correspondientes a las fases de trióxidos de molibdeno. El análisis químico de los catalizadores arroja que los porcentajes de Si y O se mantuvieron muy similares entre ellos, así como también el porcentaje de Pt y Mo. En general, todos los catalizadores fueron activos en la reacción de HDS de tiofeno, observándose que el Ti puede ayudar a promover una mejor actividad catalítica en comparación con el material puro de óxido de silicio.

INTRODUCCIÓN

1.1 CATALISIS

En los últimos años, una de las áreas que ha logrado mayor avance tecnológico, sobre todo en la industria de la refinación del petróleo, ha sido la catálisis. Esta es una rama de la cinética química que estudia los fenómenos donde interviene un catalizador; que es una sustancia que aumenta la rapidez de una reacción y puede ser recobrado, sin cambio químico al final de la reacción (1). El catalizador suministra un mecanismo alternativo más rápido que el que tendría lugar en su ausencia. También existen sustancias que disminuyen la velocidad de una reacción, las cuales se denominan inhibidor o catalizador negativo (2). Si la energía de activación de una reacción es alta, a temperaturas normales sólo una pequeña porción de las colisiones moleculares conduce a productos. El catalizador funciona disminuyendo la energía de activación de la reacción al proporcionar un camino alternativo que evita la etapa determinante de la reacción no catalizada, de manera que a la misma temperatura la reacción resulta más rápida (3).

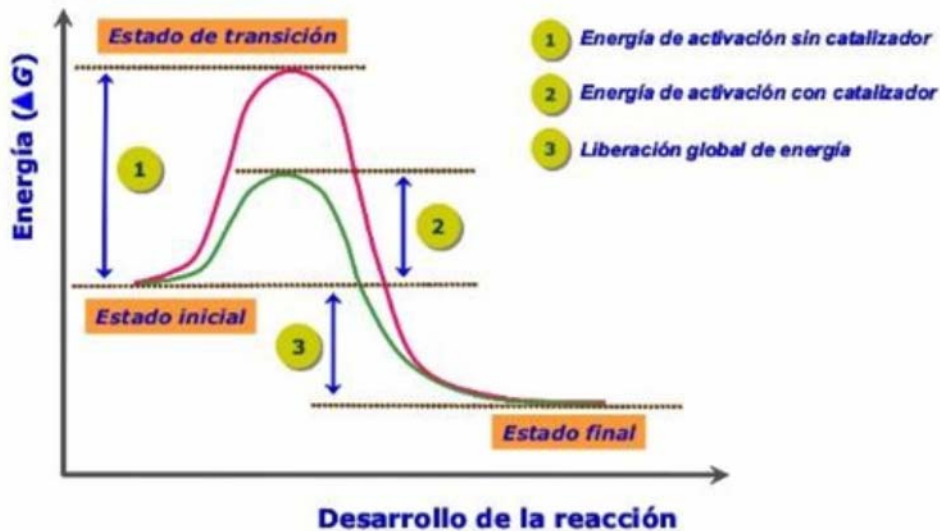


Figura 1. Perfil energético en una reacción catalizada y no catalizada.

Existen dos tipos de reacciones catalizadas o catálisis, la primera es la catálisis homogénea, la cual se produce en una sola fase; siendo por ende un catalizador homogéneo es un catalizador que esta en la misma fase que la mezcla de reacción, como un acido añadido a una disolución acuosa. Mientras que la catálisis heterogénea en la cual la reacción se produce en la interfase entre dos fases, definiéndose de esta manera el catalizador heterogéneo esta en una fase distinta, como un catalizador sólido para una reacción en fase gas (3 y 4).

1.1.1 Catálisis Homogénea y Catálisis Heterogénea

A la catálisis homogénea pertenecen las reacciones gaseosas con catalizadores gaseosos y las reacciones en disolución, cuando el catalizador y el sustrato están disueltos en el mismo disolvente. La catálisis homogénea es usada principalmente con el fin de obtener productos farmacéuticos, cosméticos y químicos y, por lo tanto, los catalizadores son muy costosos y su implementación en las industrias es menos accesible (5).

Mientras que en un proceso catalítico heterogéneo, el catalizador y el sustrato están en dos fases distintas y, como se dijo anteriormente, en este caso la reacción se produce en la superficie de separación de las dos fases. Los catalizadores heterogéneos pueden ser descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, que como su nombre lo indica, es la responsable de la actividad catalítica; el soporte que es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa, y que le permite optimizar sus propiedades catalíticas y el promotor, el cual agregado en pequeñas proporciones mejora la actividad de la fase activa, además de su estabilidad y selectividad, este puede ser poroso y, por lo tanto, presenta un área superficial por gramo elevada (1).

La mayoría de las reacciones químicas industriales tienen lugar en presencia de catalizadores sólidos; para que estos catalizadores sean efectivos, uno o más de los reactivos deben quimiadsorberse en el sólido, la adsorción física es sólo importante en la

catálisis heterogénea en algunos casos especiales como en la recombinación de radicales. Cabe resaltar que la catálisis de estado sólido puede bajar las energías de activación de forma importante (4).

Los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos, son los que poseen una elevada porosidad y alta área superficial, para que la relación de área activa por unidad de volumen sea alta y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos (6). Es por eso que para aumentar la superficie del catalizador, a menudo éste se extiende sobre la superficie de un soporte poroso (o propagador) que es una sustancia, generalmente, muy poco activa en la reacción, de gran área superficial específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo, el soporte puede ser inerte o puede contribuir a la actividad catalítica, aunque la mayoría de los soportes son inactivos, algunos como la γ -alúmina, en catalizadores de reformado de petróleo desarrollan una acción importante. Éstos manifiestan propiedades catalíticas ácidas, que se suman a la acción del metal y dan lugar a un catalizador bifuncional. Además de estas propiedades, el soporte puede tener otras virtudes valiosas, entre las que destacan: mejorar la estabilidad del catalizador, evitando la unión o sinterización de los gránulos activos por efecto de la alta temperatura; facilitar la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y elevación de temperatura en el interior de las pastillas porosas, que ponen en peligro la estabilidad del catalizador; mejorar las características mecánicas evitando la disgregación de las partículas, asegurando así una mayor vida útil. Esto es debido a que los lechos catalíticos industriales suelen ser de gran tamaño y las pastillas deben soportar gran peso y roce entre ellas. Los soportes mas comunes son el gel de sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), carbón (en forma de carbón activado) y tierra de diatomeas. (4, 7 y 8).

Pequeñas cantidades de cierta sustancia que se enlazan fuertemente al catalizador pueden inactivarlo (envenenarlo). La cantidad de veneno necesaria para eliminar la

actividad de un catalizador es, en general, menor que la requerida para cubrir las superficie del catalizador completamente. Ello indica que la actividad del catalizador se localiza en gran medida en una pequeña fracción de puntos de la superficie, es decir, los llamados puntos activos (o centros activos). La superficie de un sólido no es suave y uniforme, sino más bien rugosa, a nivel atómico. La superficie de un catalizador metálico contiene barreras o discontinuidades, que unen planos relativamente suaves (4).

Los promotores, son sustancias químicas que se agregan en pocas cantidades al catalizador con el objetivo de mejorar sus propiedades químicas (actividad, selectividad y estabilidad), son muy poco activas catalíticamente, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. No siempre es posible explicar exactamente la acción que éste ejerce, si bien en algunos casos se ha observado intervención del tipo físico, la cual consiste en estabilizar las características estructurales del sólido, en otros casos han sido del tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador (7).

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad. La actividad puede definirse como la propiedad de aumentar la rapidez de la reacción, con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. La selectividad es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie, entre un conjunto de productos de la reacción. Algunos reactivos, especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas, que permiten obtener una mezcla de productos cuya separación no siempre es fácil o económica. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias. Por último, la estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad, durante un tiempo de uso suficiente para ser aplicado industrialmente. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a

cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción, de modo que debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento; meses o años, según el tipo de reacción.

En términos más específicos, la pérdida de estabilidad se atribuye a las siguientes causas:

a) Envejecimiento. Es originado por la disminución de la porosidad y superficie específica, a causa de la recristalización o fusión mutua (sinterizado). Esto ocurre principalmente por las altas temperaturas de funcionamiento.

b) Contaminación de la superficie. Se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los centros activos. El caso más frecuente y conocido es la contaminación por depósitos carbonosos en las reacciones de craqueo y pirólisis. El catalizador puede recuperarse mediante una limpieza, como sería una oxidación en el caso del carbón.

c) Envenenamiento. Consiste en la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos, y que bloquean los sitios activos del sólido. Casos típicos de envenenamiento son la adsorción de compuestos de azufre (H_2S), de nitrógeno (aminas) y otros, como monóxido de carbono, agua, etc. Generalmente el envenenamiento anula el catalizador y debe renovarse (7).

1.2 MATERIALES POROSOS Y SU CLASIFICACIÓN

Los materiales porosos han sido estudiados intensamente en relación con sus técnicas de obtención y aplicaciones como catalizadores. Según la definición de la IUPAC, estos se dividen en tres clases: materiales microporosos (con diámetros de poros menores a 2 nm), mesoporosos (diámetros de poros entre 2 a 50 nm) y macroporosos (diámetros de poros mayores a 50 nm). Sin embargo, para fines de esta investigación, se centrará la

atención en los materiales mesoporosos, especialmente, en aquellos que se encuentran la familia M41S; la cual está conformada por tres tipos de materiales diferentes, el MCM-41, con un estructura hexagonal, y poros arreglados formando hexágonos tipo panal de abejas, MCM-48 de estructura cúbica y con arreglo de poros de simetría similar al MCM-41, y MCM-50 que es una mesofase laminar inestable. Esta familia de materiales mesoporosos fue sintetizada por primera vez en 1992 por investigadores de la Mobil Oil Corporation, de hecho su nombre significa Mobil Crystalline Material, y 41 fue la distancia encontrada entre los planos 100 Å. El descubrimiento de los sólidos mesoporosos ordenados de este último tipo, ha sido de gran avance en la ingeniería de los materiales y, desde entonces, se han realizado progresos impresionantes en su síntesis (9).

1.2.1 Material Mesoporoso MCM-41

Los materiales M41S pueden ser sintetizados con una variedad de fuentes de silicio y/o silicio-aluminio, surfactantes, y amplios rangos surfactantes/SiO₂ y tiempo/temperatura en medio básico. El MCM-41 es el miembro más importante de la familia, por eso, se han reportado un gran número de publicaciones sobre su síntesis y mejoramiento de sus propiedades estructurales, mecánicas y catalíticas, así como de adsorbentes (8).

La incorporación de titanio al MCM-41 convencional estudiada desde 1993, ha generado importante información sobre los efectos de dicho elemento en la red original del material, demostrándose que el titanio se incorpora tetraédricamente en ésta, para constituir un catalizador útil en reacciones de oxidación selectiva de moléculas orgánicas de gran tamaño, hidroxidación de compuestos aromáticos, epoxidación de olefinas, oxidación de sulfuros a sulfóxidos, epoxidación de α -terpineol al epóxido correspondiente y oxidación de aminas, esta última reacción con interés por parte de las industrias farmacéuticas. La presencia de grupos Ti-OH en el Ti-MCM-41 permite la

adsorción de epóxidos, haciendo posible la apertura del anillo oxirámico dando origen a dioles (10).

1.2.2 Mecanismos de Formación del Material MCM-41

Inicialmente, se propusieron dos posibles caminos para su formación; en el primero, se planteó la formación de la mesofase hexagonal mediante la agrupación de micelas tubulares, y posteriormente ocurría el ataque de la fuente inorgánica, cubriendo la mesofase, sin intervenir en la formación de la misma, y, la posterior calcinación producía el material final. Este camino fue rechazado, ya que para que éste ocurra la concentración de surfactante debe ser muy alta, en comparación a la experimental. En el segundo camino, el cual si fue el aceptado, las micelas de surfactantes individuales son rodeadas por la fuente inorgánica, la cual sí participa en la formación final de la mesofase y final compactación de las micelas. La final calcinación produce el material libre de surfactante, apto ahora para reacciones catalíticas (8).

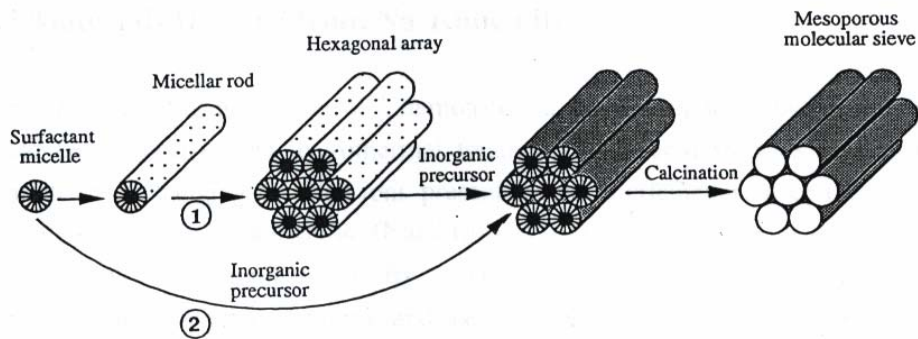


Figura 2. Posibles vías de mecanismo para la formación del MCM-41

También, se han preparado materiales MCM-41 usando un contra-ión en medio ácido. Aquí, el surfactante es disuelto en una solución 5 a 10 mol·l⁻¹ de HCl o HBr, usando tetraetilortosilicato, Si(OC₂H₅)₄, como fuente de silicio. El contra-ión sirve de vínculo entre un surfactante catiónico (S⁺) y una fuente inorgánica que adquiere carga positiva (I⁺), obteniéndose un ensamblaje del tipo (S⁺X⁻I⁺), donde X⁻ es Cl⁻ o Br⁻ (8).

La importancia catalítica de estos materiales radica en que los tamices moleculares mesoporosos presentan superficies de dimensiones muy altas y poros de tamaños regulares. Además de sus características como soporte, en los que es posible generar sitios ácidos en la superficie de las estructuras mesoporosas, abre nuevas posibilidades para la producción de catalizadores ácidos, mediante la incorporación de iones trivalentes (M^{3+}) en la estructura silícea, bien por síntesis directa o por incorporación vía post síntesis. Por otro lado, la posibilidad de introducir metales de transición en las paredes de los poros dará propiedades catalíticas redox. Iones como Ti^{3+} , Zr^{4+} , V^{5+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , entre otros, han sido incorporados en la estructura de estos tamices moleculares, dando lugar a interesantes propiedades catalíticas redox, que incluyen oxidación de alcoholes, olefinas, entre otras, usando diferentes fuentes de oxígeno (8).

1.3 ADSORCIÓN DE GASES SOBRE SÓLIDOS

Cuando una partícula gaseosa choca contra una superficie sólida, como la pared del depósito en que se encuentra, puede ocurrir que simplemente rebote en la misma forma que una bola de billar rebota en los bordes de la mesa, manteniendo el ángulo de incidencia igual al de reflexión, o que quede retenida temporalmente en la superficie, y se desprenda después de un tiempo en una dirección distinta o independiente de la incidente. La observación experimental demuestra que generalmente ocurre esta última situación; las partículas gaseosas quedan un tiempo adheridas al sólido y, posteriormente, se desprenden, volviendo a la fase gaseosa. En consecuencia, existe una mayor concentración de partículas gaseosas en la superficie del sólido que en el centro del volumen gaseoso. Este fenómeno recibe el nombre de adsorción (5).

El estudio de la actividad catalítica es importante desde el punto de vista industrial, de muchos sólidos finamente divididos como Pt, Pd y Ni y esto se debe a la absorción de gases. Entre los gases empleados comúnmente en los estudios de adsorción están He, H₂,

N_2 , O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , NH_3 y SO_2 ; los sólidos más utilizados son metales, óxidos metálicos, gel de sílice (SiO_2) y carbono en forma de carbón activo. El sólido en cuya superficie se produce la adsorción se denomina adsorbente o sustrato. El gas adsorbido se denomina adsorbato. La adsorción se produce en la superficie interfacial sólido-gas y no debe confundirse con la absorción, en la que el gas penetra en el interior de la fase sólida (4).

La adsorción sobre los sólidos se clasifican en adsorción física (o fisisorción) y adsorción química (o quimisorción); la línea de división entre ambas no está siempre muy clara. En la adsorción física, las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas intermoleculares de Van der Waals relativamente débiles. En la quimisorción, se produce una reacción química en la superficie del sólido, y el gas se mantiene unido a la misma a través de enlaces químicos relativamente fuertes.

La adsorción física no es específica. Por ejemplo, para el N_2 se adsorba físicamente sobre cualquier superficie sólida basta con que la temperatura sea lo suficientemente baja. Sin embargo, por su parte la quimisorción es semejante a las reacciones químicas ordinarias por su elevada especificidad. Por ejemplo, el N_2 queda quimisorbido a temperatura ambiente sobre el Fe, W, Ca y Ti, pero no sobre el Ni, Ag, Cu o Pb. El Au sólido quimisorbe O_2 , C_2H_2 y CO , pero no H_2 , CO_2 o N_2 (4).

La catálisis heterogénea depende normalmente de que un reactivo se adsorba (usualmente quimisorbido) y se modifique de tal manera que reaccione más fácilmente. Esta modificación suele tener lugar a través de la fragmentación de las moléculas de reactivo (3). Los gases libres y adsorbidos están en equilibrio dinámico, planteándose una dependencia del recubrimiento de la superficie con el gas situado sobre ella. La variación de la extensión de superficie cubierta con la presión a una temperatura determinada se denomina isoterma de adsorción, es decir, la relación entre la cantidad de

sustancia adsorbida por un adsorbente, la presión y concentración de equilibrio a una temperatura constante, se denomina isoterma de adsorción (3, 11).

1.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS SÓLIDOS PREPARADOS

Los métodos de caracterización se emplearon con el fin de explicar las propiedades y características fisicoquímicas de los diferentes sólidos objeto de estudio, entre ellas: naturaleza de la superficie, estructura química, estado de oxidación de los metales y área superficial. Las técnicas de caracterización que se emplearon fueron:

1.4.1 Difracción de rayos X

La interacción de los rayos X con los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno adecuado de un cristal, tienen interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, dando como resultado el fenómeno de difracción (12).

Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal a cualquier ángulo, una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz (Figura 3).

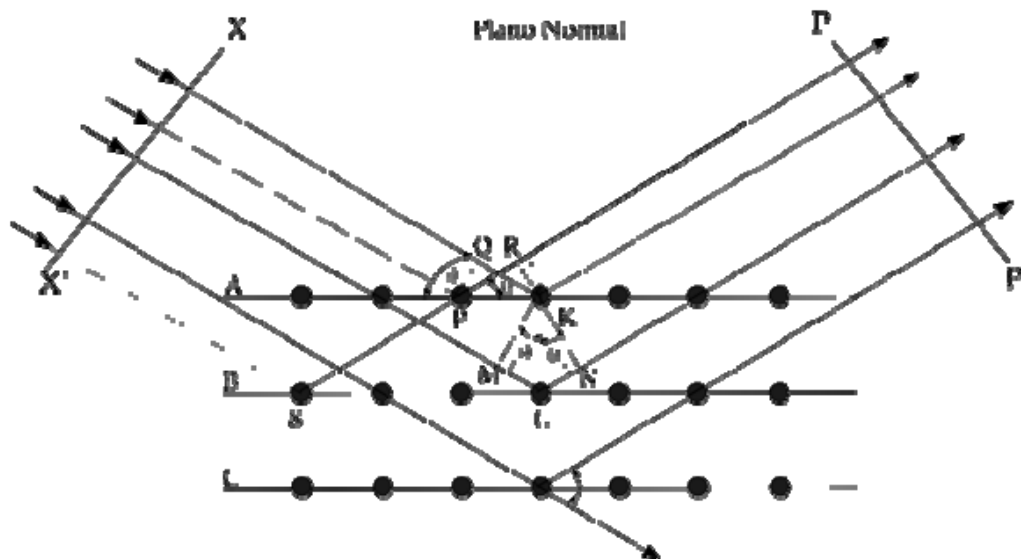


Figura 3. Condición de difracción de Bragg.

Bragg y colaboradores, expresaron las condiciones necesarias para la difracción entre planos de átomos, en una forma matemáticamente conocida como Ley de Bragg:

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

donde:

n: es un número entero (denominado orden de reflexión).

λ : es la longitud de onda incidente.

d: es la distancia interplanar.

θ : es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra (13).

1.4.2 Medidas del área superficial por el método de Brunaüer-Emmett-Teller

Basados en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a la de condensación de los mismos, los autores propusieron un método de análisis e interpretación de resultados que se basa en ciertas premisas que condujeron mediante consideraciones cinéticas a la ecuación BET:

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

donde:

P: es presión parcial del gas que se adsorbe.

P_o: es presión de vapor saturado del gas a la temperatura que se realiza la adsorción.

V_m: es volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa.

C: es constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato.

V_{ads}: es el volumen de gas adsorbido a la presión P (13).

Las constantes C y V_m pueden obtenerse a partir de la pendiente y ordenada en el origen de una representación de P/ V_{ads} (P-P_o) frente a P/P_o. La ecuación de BET ajusta bastante bien muchas de las isothermas observadas Tipo II, especialmente en el rango de presiones intermedias. Una vez obtenido V_m de la isoterma BET se conoce el número de moléculas necesarias para formar una monocapa, y la superficie del sólido adsorbente puede calcularse usando un valor estimado para el área que ocupa una molécula adsorbida (13).

1.4.3 La Microscopia Electrónica de Trasmisión (MET)

El MET es una de las herramientas más versátiles para la caracterización de materiales, éste suministra imágenes en un plano, producto de la interacción de un haz de electrones (emitidos de un filamento de W o LaB₆) de alta energía con la muestra; los electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo y focalizados mediante dos lentes condensadores sobre una muestra delgada, transparente a los electrones. Después de pasar a través de la muestra; los electrones son recogidos y focalizados por el lente

objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen es ampliada aún más, gracias a los lentes proyectores, los cuales controlan la ampliación de la imagen en la pantalla fluorescente. La imagen final se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica (14).

1.5 HIDROTRATAMIENTO

El hidrotreatmento (HT) es un grupo importante de procesos de la refinería del petróleo, que comprenden la purificación y la hidroconversión de las fracciones de petróleo alimentadas en este tipo de industria, y sobre los cuales diversos grupos de investigadores en catálisis heterogénea han trabajado por más de 40 años. El término hidrotreatmento se usa comúnmente para referirse a la eliminación de heteroátomos, principalmente azufre (HDS), y nitrógeno (HDN), sin alterar mucho el rango de temperatura de ebullición de la alimentación.

El tipo de reacciones que ocurran durante el hidrotreatmento depende de la alimentación usada, pero por lo general los procesos de HDS y HDN son siempre necesarios por lo siguiente: Protección de los catalizadores utilizados en etapas posteriores al proceso de refinación, reducir los NO_x y SO_x, que se generarían por la combustión de los productos obtenidos del petróleo y que producen gran contaminación atmosférica, poder valorizar los crudos pesados (fondos de barril), estos crudos poseen gran cantidad de compuestos orgánicos que contienen heteroátomos (nitrógeno y azufre), por lo que los procesos de HDS y HDN se hacen cada día más necesarios.

Actualmente los trabajos en Hidrotreatmento están orientados, a modificar el soporte utilizado tradicionalmente (Al₂O₃) o cambios por nuevos soportes, modificación de la fase activa con algún aditivo, usando metales nobles o metales no convencionales diferentes al Co(Ni)Mo(W). La modificación del soporte se orienta a la obtención de fases más dispersas y mayor reducibilidad de los óxidos precursores causada por cambios en la interacción entre la fase activa y el soporte. La modificación de la fase activa con algún aditivo se ha hecho principalmente en catalizadores NiMo y se ha

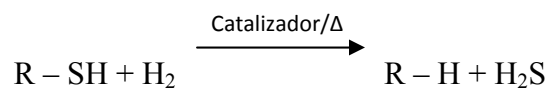
orientado a aumentar la solubilidad de la sal de molibdeno, modificar su dispersión, aumentar la acidez del catalizador, etc.

Existen algunos estudios básicos en los que se ha trabajado con arcillas pilareadas, zeolitas ultraestable y carbones activados como soporte de catalizadores de hidrotratamiento. En un trabajo anterior, se prepararon catalizadores de Ni, W y NiW soportados en arcillas pilareadas, dando como resultado que estos soportes son muy idóneos para preparar catalizadores de este tipo, ya que presentaron una buena actividad catalítica (14).

1.5.1 Hidrodesulfuración

En la refinería, el azufre en forma de compuestos orgánicos es removido de los flujos de destilado por un proceso llamado hidrodesulfuración (HDS), donde los compuestos azufrados reaccionan con hidrógeno, en presencia de un catalizador, para formar el hidrocarburo correspondiente y H₂S, el cual es retirado como un gas. La hidrodesulfuración de fracciones del petróleo es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria petrolera para producir combustibles limpios, porque incide directamente en la reducción del contenido de azufre en los combustibles. A pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y/o selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se impondrán a los combustibles en cuanto al contenido de aromáticos y azufre. Es conocido que los carburos de metales de transición poseen buenas propiedades para este tipo de reacciones (14, 15).

La reacción de compuestos alifáticos sulfurados se muestra esquemáticamente en la ecuación siguiente, donde R representa un grupo alquilo.



Una reacción similar es aplicada a compuestos sulfurados aromáticos y aromáticos policíclicos, donde un hidrocarburo desulfurado y H_2S son nuevamente los productos finales de reacción. Sin embargo, el mecanismo de la reacción de los compuestos azufrados que contienen anillo(s) aromático(s) no es tan simple como el que se presenta en la ecuación anterior, pero puede proceder a través de varios caminos de reacción, como el mostrado esquemáticamente para el tiofeno en la Figura 4.

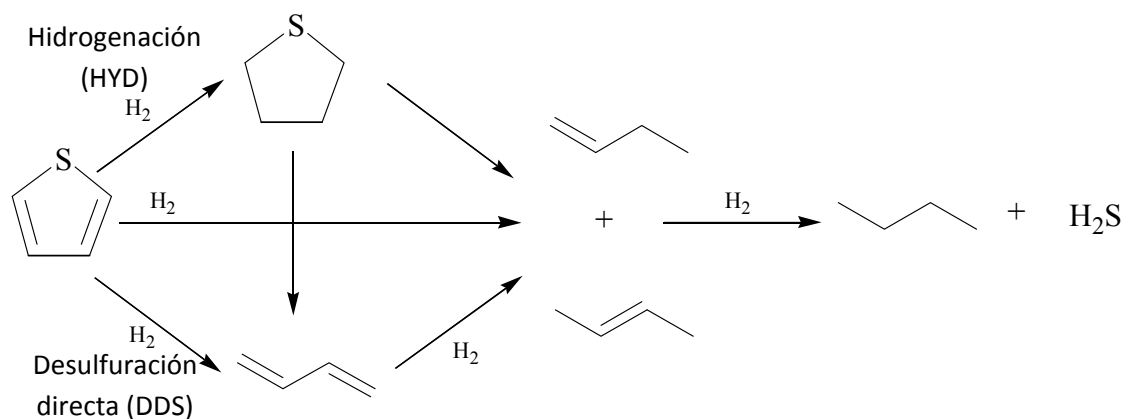


Figura 4. Mecanismos de reacción propuestos para la HDS de tiofeno.

En general, se han propuesto diversos criterios para explicar los productos obtenidos durante la reacción. Una de ellas propone que la hidrogenólisis del enlace C-S (para dar lugar al 1,3 butadieno) es un paso previo de la hidrogenación para la formación de butano y la eliminación de H_2S . Alternativamente, se propone un rearrreglo interno, de tal manera que el hidrógeno que se elimina proviene de la posición β al átomo de azufre del anillo, mediante una hidrodeshulfuración intramolecular. Esta última teoría está soportada por la distribución de productos provenientes del tiofeno deuterado. Otras investigaciones, basadas en la ausencia de tetrahidrotiofeno en la fase gaseosa, han propuesto un mecanismo directo para la reacción de HDS hacia butano. Estos autores proponen un mecanismo concertado, donde los intermediarios de la reacción quedan retenidos en los sitios superficiales mientras eso ocurre.

La hidrodeshulfuración es una reacción catalizada heterogéneamente. Se ha encontrado

que los sulfuros metálicos soportados son los mejores catalizadores para la reacción de HDS. Tanto los sulfuros de molibdeno y tungsteno son catalizadores que muestran una gran actividad en este tipo de reacciones. Hoy en día, los catalizadores basados en molibdeno se utilizan alrededor del mundo en los procesos relacionados con la eliminación de azufre (16).

Para este tipo de catalizadores se ha propuesto la existencia de sitios catalíticos diferentes. Estos sitios pueden ser representados como un equilibrio entre ácidos de Lewis (L) y de Brönsted (B) (Figura 5).

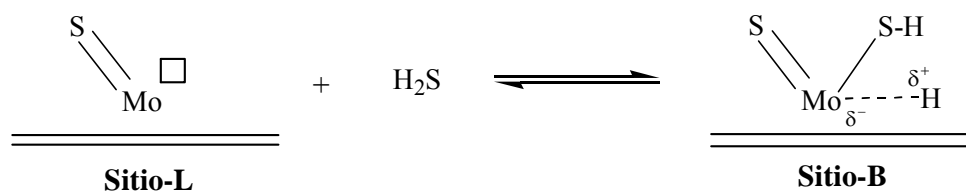
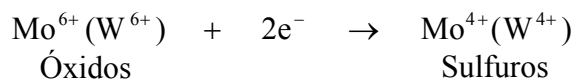


Figura 5. Sitios activos presentes en la superficie de un catalizador de HDS.

Los sitios-L consisten de vacancia aniónica asociada con los átomos de Mo (o W) situados en las aristas y/o bordes de la estructura de MoS₂ (o WS₂), siendo éstos responsables de la hidrogenación, y los sitios-B, situados en las esquinas, son responsables de la hidrogenólisis y, por lo tanto, más propensos a resistir envenenamiento. Esto, también, puede ser explicado mediante la postulación de especies iónicas con diferentes estados de oxidación y coordinación.



donde las especies menos reducidas (Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ o W⁶⁺, W⁵⁺) serían las responsables de la actividad hidrogenante, y los más reducidos (Mo⁴⁺ o W⁴⁺), las responsables de la hidrogenólisis (17).

La actividad en HDS depende del grado de sulfuración del catalizador y de las condiciones que se generan *in situ* durante el proceso. Por lo tanto, muchos de estos catalizadores, antes de ser utilizados, son sometidos a un pretratamiento fisicoquímico, que da origen a algunos cambios en los catalizadores, y que, normalmente, son significativos. La activación es una de las etapas más importantes en la preparación de un buen catalizador para hidrosulfuración, ésta puede obtenerse mediante diferentes vías, tales como: reducción con hidrógeno, en donde la fase activa precursora de los catalizadores es activada antes de la reacción, por medio de un tratamiento reductivo que genera sitios activos por pérdida de oxígeno, y sulfuración o sulfuración-reducción, en donde la fase precursora es transformada en la fase sulfurada activada, siendo posible sulfurar con la carga que ha de ser convertida (mezcla de H₂ e hidrocarburos sulfurados) o con compuestos sulfurados, como CS₂ o H₂S en presencia o no de hidrógeno (17,18).

1.6 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

En años recientes se han dado a conocer muchos estudios a nivel nacional e internacional sobre el estudio de materiales mesoporosos aplicado a la catálisis, así como el estudio de catálisis heterogénea y la actividad catalítica que estos materiales presentan. Despertando de esta manera el interés en la modificación de su estructura base o la adición de metales en la misma, con la finalidad de obtener materiales más activos, es decir, mejorar sus cualidades catalíticas.

Entre estos estudios se puede mencionar la preparación de materiales mesoporosos tipo Ti-MCM-41 y su uso en la apertura nucleófila de apiclorhidrina con L-prolinol, donde se destaca entre sus conclusiones el hecho de demostrar mediante su caracterización que la presencia del titanio incorporado a la red de silicato mesoporoso no afecta las propiedades de superficie, es decir, obtuvieron un material con amplios poros de tamaño regular y gran área superficial (10).

También es importante mencionar el estudio del tipo de materiales Mo/MCM-41-mesoporosos doblemente promovidos con Fe y Ni para reacciones de hidrotratamiento. En el cual entre sus conclusiones se destaca que el tipo de materiales Mo/MCM-41-mesoporosos promovido con Fe y Ni se pueden considerar como catalizadores eficaces para las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDP). Así como la sustitución de 35% de la absorción atómica del Ni en el catalizador por Fe induce un aumento en la actividad HDP, indicando que el Fe actúa como un promotor eficaz (17).

Por último, se puede resaltar el trabajo realizado por Song K., Guan J., Wu S. y Kan Q. en el cual el material obtenido en presencia de Bromuro de Cetiltrimetilamonio. presentó que debido a su alta acidez, el MCM-22 causa la mayor conversión de fenol que el Al-MCM-41 y ZSM-5, y una mayor selectividad para 2,4-diterbutilfenol (2,4-di-TBP) que Al-MCM-41 y zeolita MCM-22 en la reacción de alquilación de fenol con terc-butanol. ZSM-5 los cuales poseen sitios ácidos fuertes, pero los pequeños canales hacen que sea muy difícil para el productos a efectivamente difundido en el sistema de poros, por lo que la actividad catalítica sobre ZSM-5 es baja (22).

METODOLOGIA

2.1 SÍNTESIS DE LOS SOPORTES

2.1.1 MCM-41 puro de óxido de silicio

Se preparó una primera solución disolviendo 16 g de hidróxido de sodio en 100 ml de agua destilada; luego se agregaron 12 g de sílice a 60°C, bajo agitación magnética, hasta disolución completa y se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente. Por otro lado, se disolvieron 18,5 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio en una mezcla de 150 ml de agua desionizada y 14,7 ml de hidróxido de tetrametilamonio, a 60°C hasta que se completó la disolución del agente director de síntesis, bajo agitación magnética. A esta solución se le agregó la primera, muy lentamente y con agitación a 60°C. Se controló el pH a 9,5 agregando ácido sulfúrico diluido hasta la aparición de un sólido blanco. Se dejó en agitación por 2 horas y el gel producido se dejó en envejecimiento en la campana por 24 horas. Se filtró el sólido, se lavó con agua destilada y dejó secar en la estufa a 70°C en un vidrio de reloj toda la noche. Finalmente, se calcinó en una mufla a 550°C por 8 horas, de esta manera se obtuvo el MCM-41 puro de óxido de silicio (23, 24, 25).

2.1.2 Síntesis de los titaniosilicatos relación Si/Ti 20, 40 y 60

Se preparó una mezcla de 40 ml de etanol absoluto y 23 ml de tetraetilortosilicato, y otra con la cantidad requerida de isopropóxido de titanio (dependiendo de la relación en mol Si/Ti) en 30 ml de isopropanol. Estas dos soluciones se mezclaron en un erlenmeyer de 250 ml y se llevó a un baño de glicerol a 70°C por 4 horas, bajo vigorosa agitación. Se dejó enfriar la solución hasta temperatura ambiente. Por otro lado, se preparó una solución disolviendo 9,5 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio en 100 ml de agua desionizada y 7 ml de hidróxido de tetrametilamonio, bajo agitación constante a 60°C. Luego, se le añadió la solución con la fuente polimerizada Si-O-Ti, previamente enfriada, con agitación magnética, manteniendo la temperatura a 60°C, durante 2 horas,

y el gel producido se dejó en envejecimiento en la campana por 24 horas. El sólido, fue filtrado y lavado con agua destilada y dejándose secar en la estufa toda la noche a 70°C en un vidrio de reloj. Finalmente, se calcinó en una mufla a 550°C por 8 horas, de esta manera, se obtuvieron los soportes del tipo titaniosilicato-MCM-41 (25).

2.2 IMPREGNACIÓN DE LOS METALES

Las cantidades de las sales de platino y molibdeno que se utilizaron en la impregnación sobre los soportes se muestran en el apéndice A. Se pesaron 3 g del soporte (MCM-41 o los titaniosilicatos 60, 40 y 20) y se agregaron a un beaker de 250 ml que contenía 0,753 g de heptamolibdato de amonio disueltos en 50 ml de agua destilada. Se agitó la suspensión a 70°C hasta completa sequedad, se recuperó el sólido, se secó a 70°C en una estufa y se calcinó a 500°C por 3 horas, obteniéndose la fase activa impregnada en el soporte en forma oxídica. Posteriormente, se pesó la cantidad necesaria de ácido cloroplatínico y se disolvió en 50 ml de agua destilada en un beaker de 250 ml. Luego, se agregó el sólido con la fase de molibdeno a esta solución, y se agitó a 70°C, hasta completa eliminación del solvente. Se recuperó el sólido, se secó toda la noche a 70°C y se calcinó en una estufa a 500°C por 3 horas, para así obtener los catalizadores PtMo/soporte (23, 24 y 25)

2.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES

2.3.1 Difracción de rayos X

Esta técnica aportó información acerca de las fases cristalinas presentes en los materiales utilizados, y permitió estimar el tamaño de partículas. Se empleó un difractómetro marca Phillips modelo PW 3710 a 45 kV; con radiación $\text{Cu K}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, una velocidad de paso utilizando 0,02°/segundo, con barridos entre 1°-10°/2θ y 20°-50°/2θ (26 y 27).

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las imágenes (micrografías), como los análisis semi-cuantitativos a nivel elemental se llevaron a cabo en un microscopio de barrido marca Hitachi modelo S-800 FE a 15 kV.

2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Esta técnica permitió obtener información acerca de la morfología interna del MCM-41, la microestructura del material y la dispersión del metal sobre la superficie del mismo. Se utilizó un microscopio electrónico marca Hitachi modelo H-600 de 100kV (27).

2.3.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por moléculas. Una molécula absorberá la energía de un haz infrarrojo cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Actualmente, esta técnica se ha utilizado ampliamente en la caracterización estructural de tamices moleculares. Con este propósito se utilizó un espectrofotómetro de Fourier Magna-IR 560 marca Nicolet (12).

2.3.5 Medidas del área superficial por el modelo de Brünauer-Emmett- Teller

Este modelo se basa en la adsorción de multicapas de adsorbato en mesoporos, lo que origina una isoterma de adsorción del tipo IV, característica de este tipo de materiales. Para la obtención de las áreas superficiales e isotermas de adsorción de los materiales preparados en este trabajo se utilizó un porosímetro ASAP 2010 marca Micromeritics, usando N₂ como adsorbato a -198 °C (4).

2.4 MEDIDAS DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Los diferentes catalizadores preparados fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno (empleando el sistema mostrado en el apéndice B), pero antes fue necesario someterlos a un pre-tratamiento de reducción-sulfuración. Solamente se realizó la prueba de HDS a los catalizadores, puesto que los soportes solos no tienen la capacidad de sulfurar al sustrato puesto que no producen hidrogeno atómico, producto del rompimiento del enlace H- H.

2.4.1 Pre-tratamiento de reducción – sulfuración

El objetivo de este pretratamiento es evitar un ambiente oxidante sobre los catalizadores, eliminar contaminantes de la superficie y promover su actividad por medio de la formación de sulfuros de los componentes metálicos. Para ello, los catalizadores fueron puestos en contacto con una mezcla de CS_2/H_2 utilizando un flujo de 100 ml/min, a una temperatura de 300 °C por un periodo de 2 horas (19, 20).

2.4.2 Reacción de hidrodesulfuración de tiofeno

El objetivo de este pretratamiento es evitar un ambiente oxidante sobre los catalizadores, eliminar contaminantes de la superficie y promover su actividad por medio de la formación de sulfuros de los componentes metálicos. Para ello, los catalizadores fueron puestos en contacto con una mezcla de CS_2/H_2 utilizando un flujo de 100 ml/min, a una temperatura de 300 °C por un periodo de 2 horas (19, 20).

2.4.3 Tratamiento de datos

Se utilizó una hoja de cálculo del programa Microsoft Office Excel 2007, imagen mostrada en el Apéndice C, la cual fue facilitada por el Laboratorio de Físicoquímica de Superficies del IVIC. Esta hoja contenía los parámetros a estudiar y que servirían para los cálculos de porcentaje de conversión de tiofeno, basándose en el cálculo de los moles

de tiofeno convertidos en un tiempo determinado, en relación con los moles iniciales de reacción, partiendo de las áreas de las señales de los cromatogramas obtenidos.

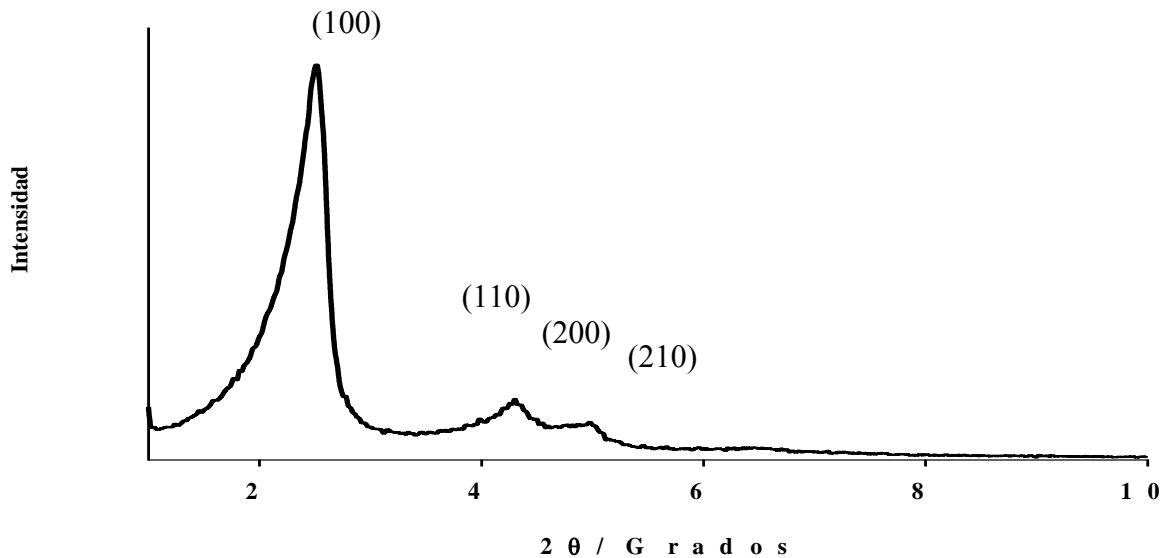
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los sólidos preparados en este trabajo de investigación se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), área superficial por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 6 se observa el patrón de difracción de rayos X del soporte MCM-41 de óxido de silicio puro, en el cual se puede observar cuatro reflexiones características de este material en los planos (100), (101), (200) y (201), apreciándose que la primera reflexión del plano (100) es muy intensa, mientras que las otras tres son de menor intensidad, confirmando la estructura hexagonal del material.

Además de todo lo anterior expuesto, se confirma la obtención del material y alto orden estructural, evidencia del gran número de reflexiones presentadas.



En la Figura 7 se observan los patrones de difracción de rayos X de los materiales de silicio modificados con titanio, en proporciones en mol Si/Ti (20, 40 y 60). En los mismos, se observa que la reflexión correspondiente al plano (100) se mantiene, mientras que la de menor intensidad prácticamente desaparece, dificultando su observación. Sin embargo, se puede sugerir que la estructura se mantiene, pero claramente modificada con la introducción del titanio en la estructura, esto haciendo la comparación con el soporte de óxido de silicio puro.

Por otro lado, haciendo una comparación de los tres titaniosilicatos se puede observar que a medida que aumenta la cantidad de titanio en los sólidos, la reflexión se hace menos intensa y más ancha indicativo de una posible degradación parcial de la estructura y una disminución del tamaño de partículas del material pero conservando las características del material original (MCM-41 de óxido de silicio puro) siendo un poco más desordenado pero con estructura hexagonal, todo esto por la introducción del titanio en la misma.

También, se observa un ligero corrimiento de la reflexión hacia valores menos intensos de ángulo, producido por la expansión de la estructura debido a la presencia de enlaces Ti-O (2,26 °Å) más largos que los Si-O (1,65 °Å).

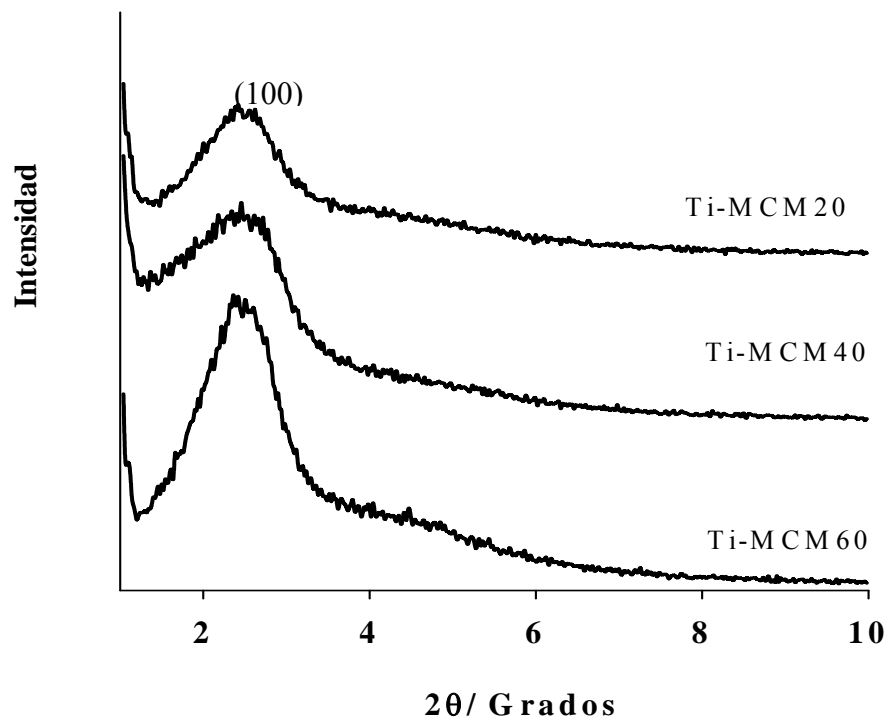


Figura 7. Patrones de DRX de los materiales Si/ti=20, 40 y 60

En Figura 8 se muestran los patrones de difracción para los catalizadores Pt-Mo soportados en sus fases oxídicas, donde se observan claramente que aparecen reflexiones propias de los materiales impregnados con Mo y Pt; el de trióxido de molibdeno ortorrómbico que se observa con claridad por estar presente en mayor proporción, entre $23^{\circ}/2\theta$ y $29^{\circ}/2\theta$ con cuatro reflexiones correspondiente a los planos (110), (040), (120), (021) así cómo otras dos entre $37-39^{\circ}/2\theta$, correspondiente a los planos (111) y (060). Cabe destacar el hecho que los cuatro materiales presentan las mismas reflexiones a las mismas intensidades, indicativo que en todos ellos se encuentran presentes las mismas fases. A pesar de todo esto, las fases del óxido de platino no se observan de manera clara, posiblemente al hecho de que este metal está en menor proporción.

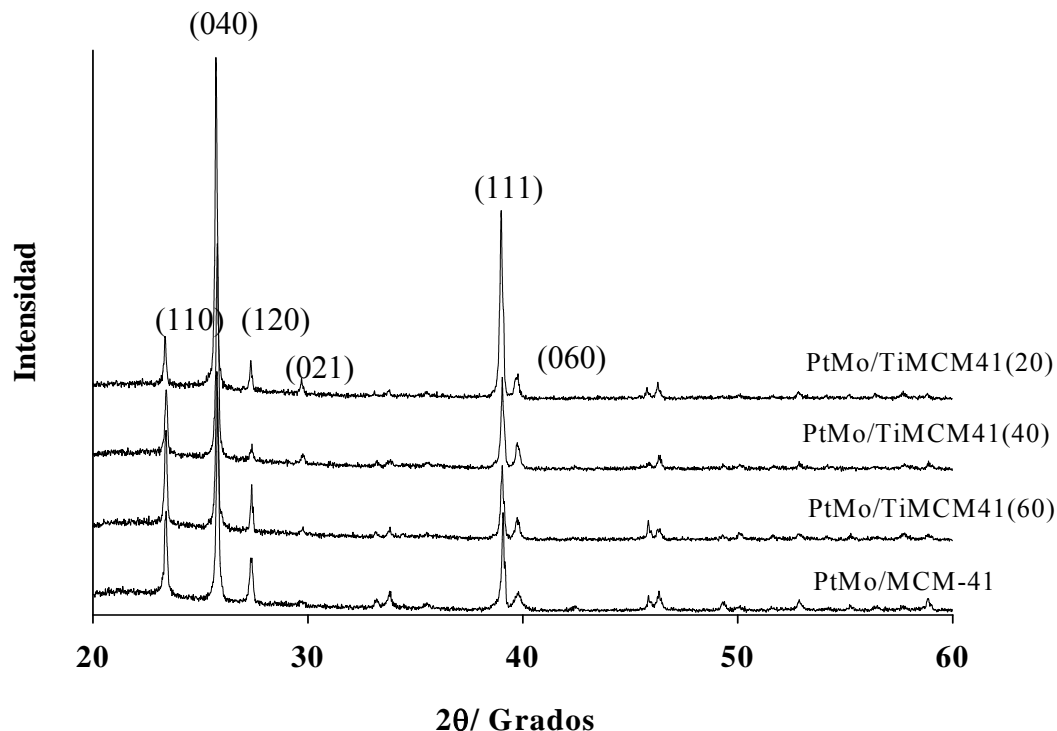


Figura 8. Patrones de DRX de los catalizadores PtMo-MCM-41; PtMo-Si/ti=20; PtMo-Si/Ti=40 y PtMo-Si/Ti=60

3.2 Micrografía Electrónica de Trasmisión (MET)

En la siguiente micrografía se muestra la estructura del soporte MCM-41 de forma transversal, observándose unas líneas características del material que corresponden a los poros (señalados mediante una flecha), donde se percibe un alto orden estructural presentando líneas conectadas y ordenadas entre sí. Esto conforma, lo reportado en la bibliografía, indicando que posee un alto orden en el arreglo hexagonal de sus poros, si este material se analizara desde un punto de vista superior, presentaría puntos correspondientes a estos poros, también con un elevado orden estructural.

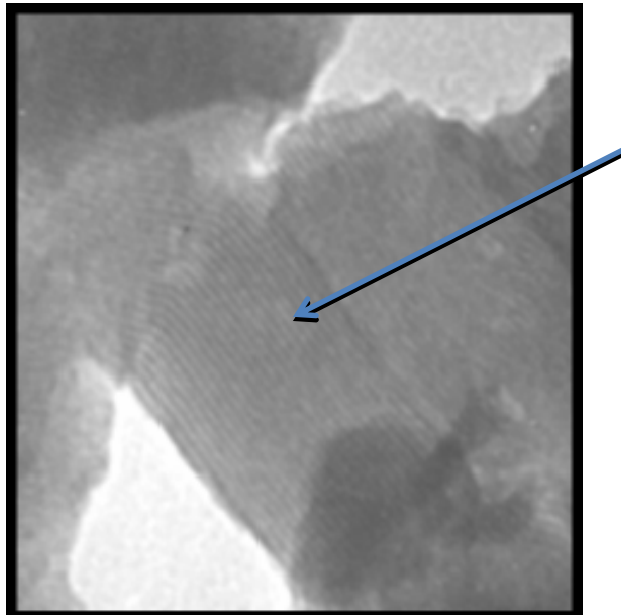


Figura 9. Micrografía de transmisión del material MCM41

3.3 Área Superficial mediante el método de BET

Estos análisis se realizaron con la finalidad de conocer el área superficial de los soportes y los respectivos catalizadores sintetizados. Mediante esta medida del área superficial se puede observar que todos los soportes y catalizadores presentaron una alta área superficial así como también, que el material MCM-41 de óxido de silicio puro posee una mayor área, por encima de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ en comparación con los demás soportes. Esto corresponde al alto orden de arreglo hexagonal de poros. También se puede observar que cuando aumenta la concentración de Ti (proporción menor) el área superficial disminuye, correspondiendo esto a la deformación de la estructura y al aumento de la masa por cada metro cuadrado. Este comportamiento se mantiene una vez que estos soportes son impregnados con la fase activa y la fase promotora, correspondientes al Mo y Pt, respectivamente. Esto se debe principalmente a que hay un nuevo aumento, la masa causa que el área superficial disminuya aún más, así como también esto puede deberse a la posible oclusión de los metales en los poros, así como también al colapso parcial de la

estructura porosa o a la incorporación de los metales y el titanio en los soportes impregnados. Adicionalmente a esto, se debe tomar en cuenta que los catalizadores pasaron a través de tratamientos térmicos y acuosos, posibles causantes también de esta disminución de área superficial. Cabe destacar que la menor área superficial presentada fue por el catalizador Pt-Mo/Si/Ti 20 de 388m²/g, encontrándose está por encima de las áreas superficiales que presentan los catalizadores comerciales usados a nivel industrial, los cuales están alrededor de unos 260m²/g. Todas estas observaciones se encuentran resumidas en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de área superficial (A.S) para los materiales preparados

Material	Área Superficial (m²/g)
MCM-41	1011
Si/Ti 60	897
Si/Ti 40	801
Si/Ti 20	720
Pt-Mo/MCM-41	680
Pt-Mo/Si/Ti 60	517
Pt-Mo/Si/Ti 40	439
Pt-Mo/ Si/Ti 20	388

3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la Figura 10 se muestra la micrografía del soporte MCM-41 donde se observa un conglomerado de partículas en formas esféricas con un tamaño menor a 5µm, característica típica de este material.

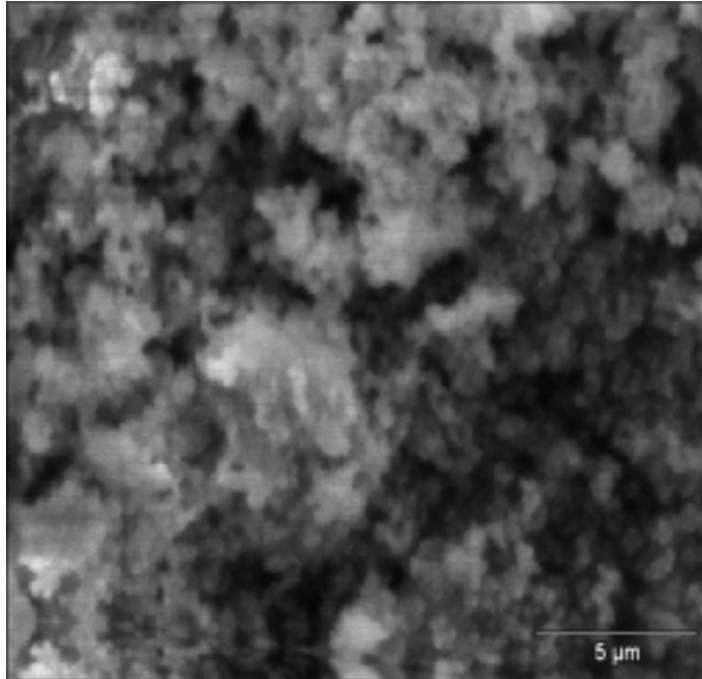


Figura 10. Micrografía de barrido del MCM-41

En la Figura 11 se muestran las micrografías de los soportes Si/Ti 20, 40 y 60 respectivamente. Se observa que se mantiene la morfología original del material MCM-41 con la presencia de algunas partículas de mayor tamaño (señaladas en Figura) conformadas en su mayoría por posibles estructuras de óxido de titanio

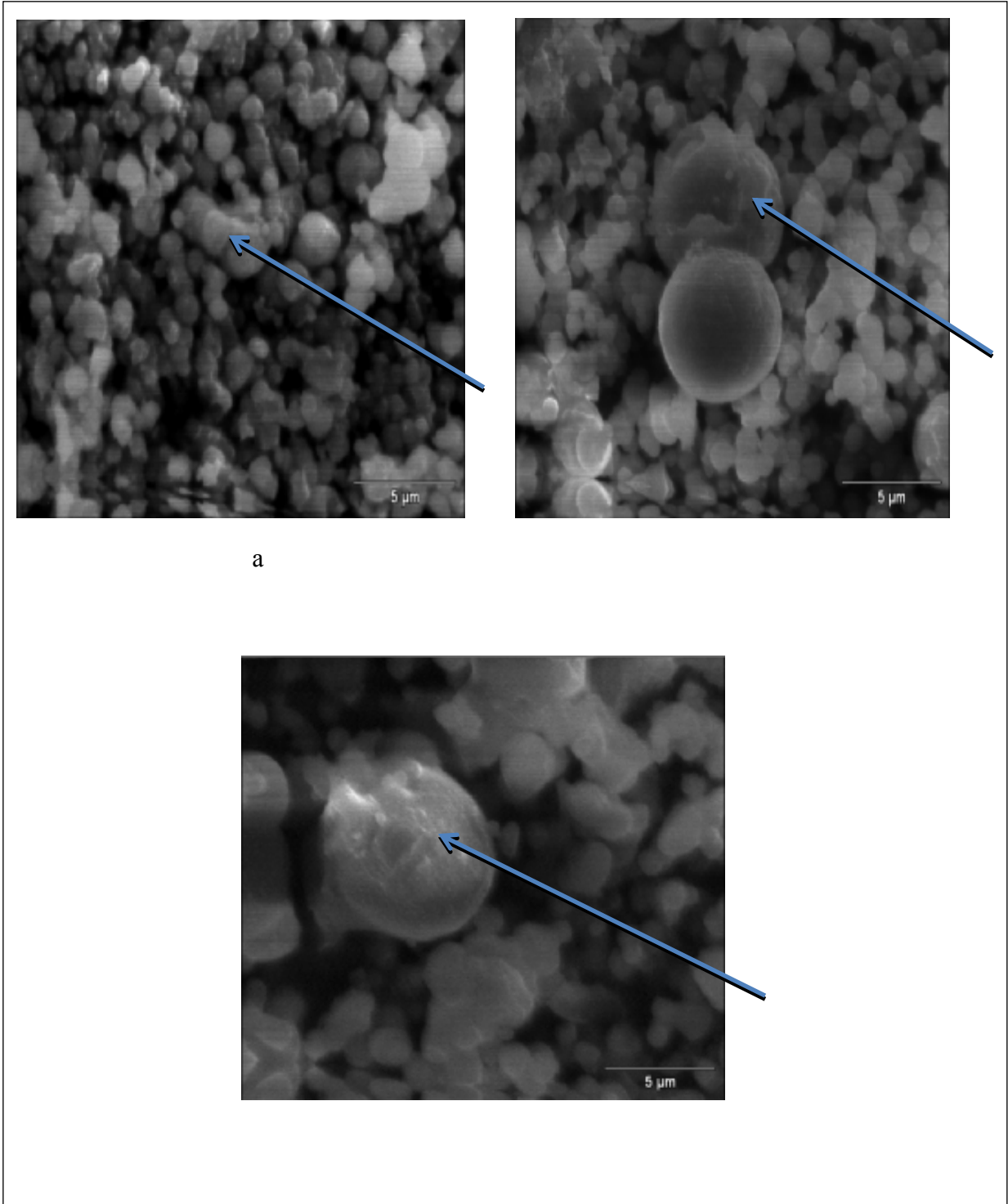


Figura 11. Micrografías de barrido del Si/Ti 20 (a), 40 (b) y 60 (c)

A continuación se presentan las micrografías de los catalizadores observándose que en todos ellos se conserva la morfología original de los materiales de óxido de silicio puros (Figuras 12, 13, 14 y 15). Sin embargo, para los Pt-Mo/ Si/Ti 40 y 60 (Figuras 14 y 15, respectivamente), se observa un conglomerado de partículas tubulares correspondientes a las fases de trióxidos de molibdeno. Para el caso del Pt-Mo/ Si/Ti 20 no se observa este conglomerado de forma clara; sin embargo, es muy posible que éste se encuentra presente en el mismo aunque no se observa en la micrografía de este catalizador, debido a que la presencia del trióxido de molibdeno se constató mediante la difracción de rayos X.

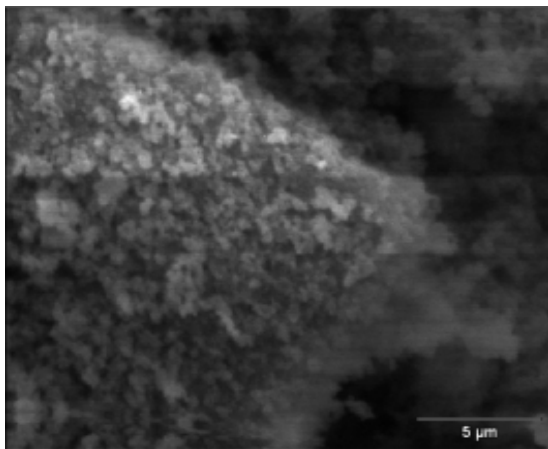


Figura 12. Micrografía de barrido del material Pt-Mo/MCM-41

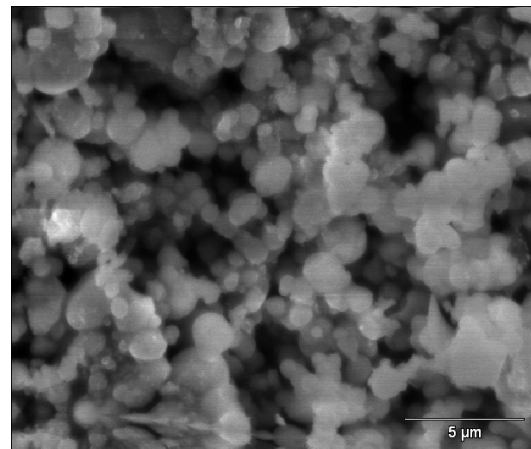


Figura 13. Micrografía de barrido del material Pt-Mo/Ti-MCM20

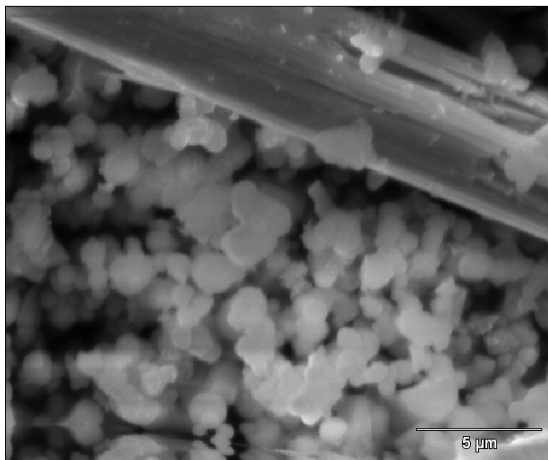


Figura 14. Micrografía de barrido del material Pt-Mo/Ti-MCM40

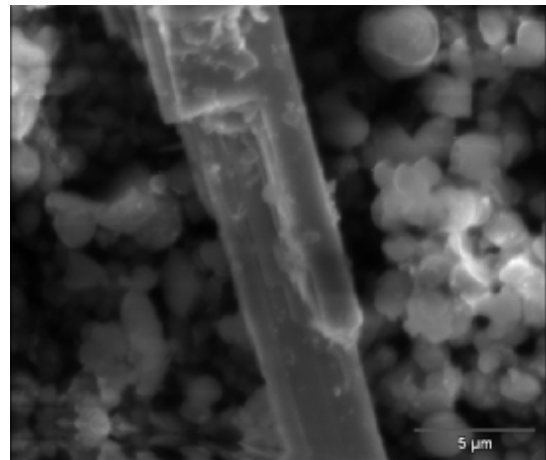


Figura 15. Micrografía de barrido del material Pt-Mo/Ti-MCM60

3.5 Análisis Químico

En el análisis químico de los catalizadores se puede observar que los porcentajes de Si y O se mantuvieron muy similares entre ellos, así como también el porcentaje de Pt y Mo, esto era de esperarse puesto que en su síntesis estos compuestos se agregaron proporciones similares de los mismos, solo se nota una pequeña variación en la cantidad de titanio, ya que ésta aumenta en la matriz de los soportes. Estos datos se evidencian en la Tabla 2

Tabla 2. Porcentaje(%) atómico de los catalizadores

Material	%Si	%O	%Ti	%Pt	%Mo
Pt-Mo/MCM41	34,76	58,09	-	1,79	5,36
Pt-Mo/MCM60	33,45	57,36	2,35	1,73	5,11
Pt-Mo/MCM40	32,83	57,20	3,01	1,69	5,27
Pt-Mo/MCM20	31,43	57,08	3,98	1,54	5,97

3.6 Espectros de FT-IR de los catalizadores

En la Figura 16 se presenta el espectro de FT-IR del catalizador PtMo/MCM-41, donde se puede observar una banda ancha aproximadamente entre 3400 y 3300 cm^{-1} , debido a la aparición del grupo OH, solapando a la banda del Si-O, para confirmar esto se puede centrar la atención a un número de onda de 967,4 cm^{-1} donde efectivamente se observa una banda, confirmando así la presencia de este grupo. Cabe resaltar que las bandas que se encuentran entre 453,7 y 802,91 cm^{-1} corresponden a las vibraciones asociadas con los enlaces Si-O-Si, así como también la banda a 1045,9 cm^{-1} con el hombro en 1238,6 cm^{-1} del estiramiento asimétrico Si-O-Si. Se resalta el hecho que en este espectro se solapa la banda correspondiente al Mo-O, la cual debería encontrarse aproximadamente a 1000 cm^{-1} .

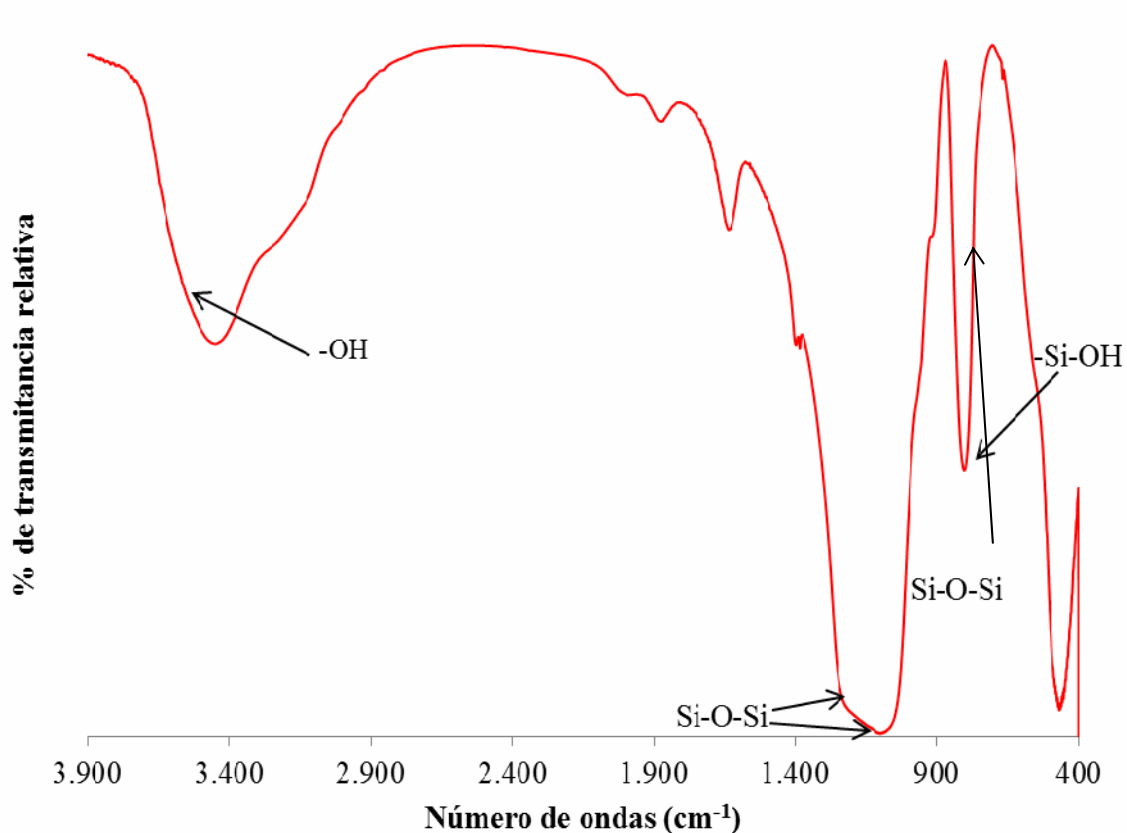


Figura 16. Espectro de FT-IR del catalizador PtMo-MCM-41

En la Figura 17 se presentan los tres espectros infrarrojos de los catalizadores PtMo-Si/Ti 20, 40, 60, indicadas por las bandas a, b y c respectivamente. Se observa que debido a la introducción de titanio en la estructura, la banda de Si-O-Si, sufre modificaciones en cuanto a las señales, es decir, para el PtMo-Si/Ti 20 (donde hay mayor cantidad de titanio en proporción mol) el espectro es muy parecido al del catalizador soportado en MCM-41, diferenciándose en el hecho que éste presenta una señal intensa a $1045,9\text{cm}^{-1}$ con el hombro en $1238,6\text{cm}^{-1}$ del estiramiento asimétrico Si-O-Si, pero también se observa un pequeño hombro a 1000cm^{-1} , aproximadamente, correspondiente al Ti-O. En lo que respecta al PtMo-Si/Ti 40, al disminuir la cantidad de titanio en la estructura esta misma señal de Si-O-Si se hace mucho menos intensa, todas sus demás señales se hacen menos intensas, sin embargo, se mantienen. Por último, en lo

que respecta al PtMo-Si/Ti 60 (presentando la menor cantidad de titanio) se observa que todas sus señales se vuelven intensas en comparación con el catalizador de óxido de silicio puro. Sin embargo, vuelve a radicar su diferencia en la zona de $1045,9\text{cm}^{-1}$ y $1238,6\text{cm}^{-1}$, aunque esta señal se encuentra presente se hace levemente más ancha pero manteniendo la señal a 1000cm^{-1} aproximadamente correspondiente al Ti-O.

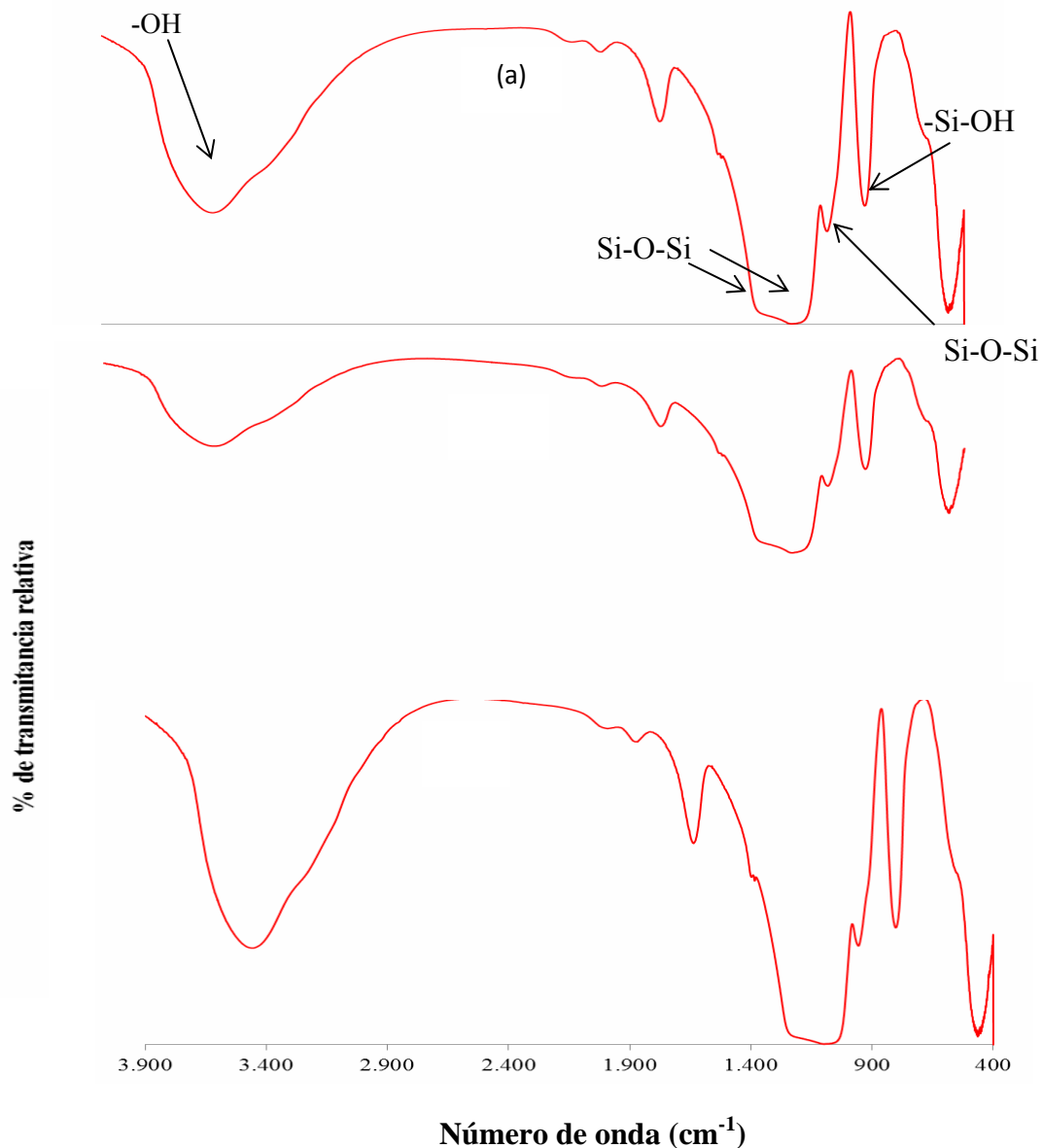


Figura 17. Infrarrojos de los catalizadores PtMo-Si/Ti 20 (a); PtMo-Si/Ti 40 (b) y PtMo-Si/Ti 60 (c)

3.7 Porcentaje de conversión de tiofeno para los catalizadores

Una vez que las pruebas de caracterización fueron finalizadas, para cada uno de los catalizadores preparados, se les aplicaron las pruebas catalíticas de hidrodesulfuración de tiofeno, llevándose a cabo en primera instancia un pre-tratamiento de reducción para los metales presentes y posteriormente la sulfuración de los mismos, así de esa manera formar la fase responsable de la actividad catalítica.

En la Figura 18 se muestra el porcentaje de conversión del tiofeno para el catalizador PtMo soportado en MCM-41 (óxido de silicio puro), en donde se puede observar que en los primeros 30min el porcentaje de conversión se mantuvo entre 49% y 45%, aproximadamente. Posterior a esto, el porcentaje de conversión fue disminuyendo paulatinamente, debido a la progresiva destrucción del mismo y posible envenenamiento por deposición del coque, hasta alcanzar el 22% aproximadamente para el minuto 75 y, por último, al cabo de los 180min éste disminuyó a un 8%, resaltándose que el catalizador presenta un porcentaje de conversión relativamente alto en el inicio de la reacción, a pesar de la desactivación que éste tuvo al final de la reacción.

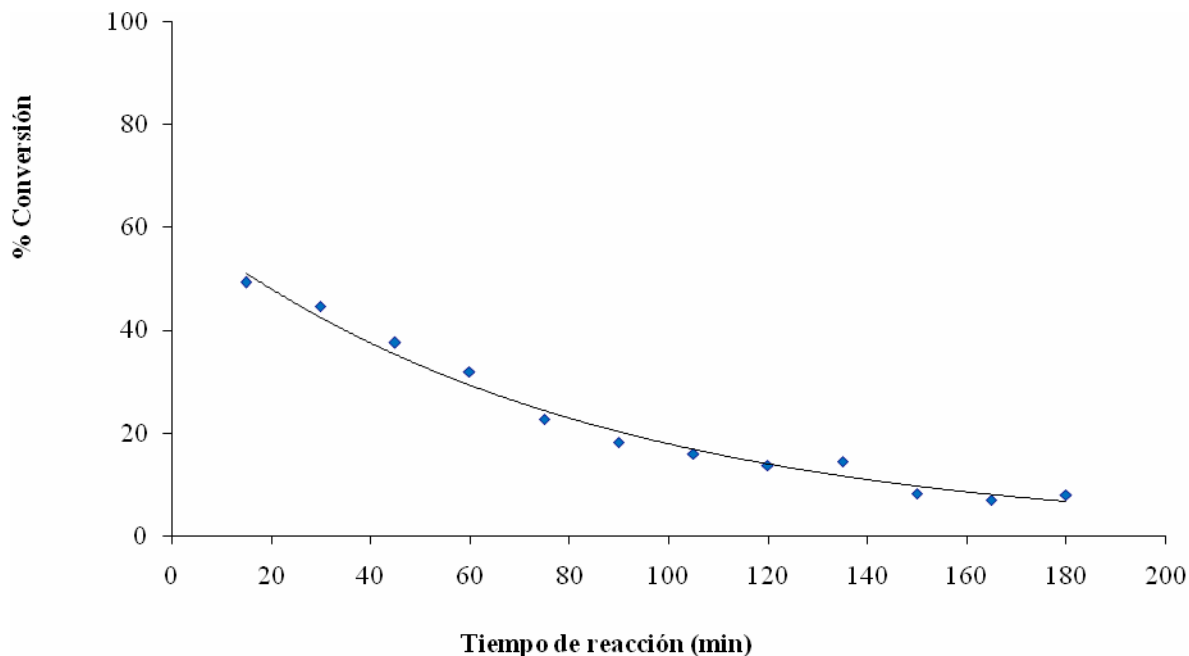


Figura 18. Porcentaje de conversión del tiofeno para el catalizador platino molibdeno (PtMo) soportado en MCM-41

La Figura 19 muestra a continuación el catalizador PtMo/Si/Ti 20 soportado en titaniosilicato; observándose que este catalizador posee un inicio muy activo, más aún que los comerciales, aunque se desactiva con mayor rapidez que los comerciales, es decir, desde un punto de vista más detallado en los primeros 15min posee un porcentaje de conversión de un 73,89%, luego a los 30min paso a ser 52,27%, variando poco hasta los 45min que alcanzó un porcentaje de 49,87%. Así en el transcurrir del tiempo fue disminuyendo hasta los 180 min que llegó a los 25,10%. Este comportamiento se debe principalmente a la formación de coque que suprime los sitios activos del catalizador, desactivándolo. Lo que indica que estos catalizadores son más propensos a la desactivación que los comerciales.

También, se debe señalar que este material presenta un desorden estructural que pudo haber colapsado la estructura porosa y por ende se produjo un entaponamiento más marcado de los poros.

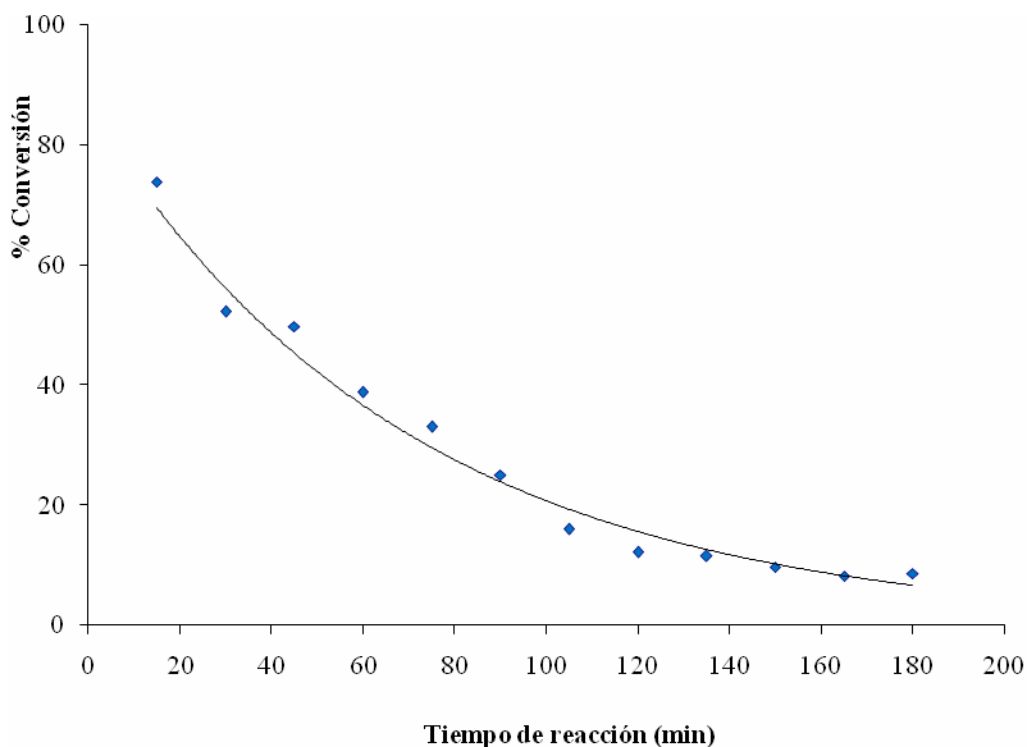


Figura 19. Porcentaje de conversión del tiofeno para el catalizador platino molibdeno (PtMo) soportado en Si/Ti 20

La Figura 20, la cual muestra el comportamiento del catalizador PtMo-Si/Ti 40, que posee una cantidad de Ti menor que el catalizador estudiado anteriormente, observándose que para este caso posee un porcentaje de conversión, al inicio de la reacción, menor que el anterior de 46,08% y hasta los 80min el porcentaje de conversión disminuye, pero mantiene un comportamiento estable oscilando entre el 35% y 30%, aproximadamente. Luego, continúa disminuyendo hasta el final de la prueba, pero en pequeña proporción hasta llegar a los 24%, aproximadamente, indicando que aunque el porcentaje de conversión es pequeño desde el inicio de la reacción, el catalizador no posee una desactivación radical en su actividad catalítica. Esto se debe, posiblemente, a que existe una menor producción de coque en el proceso, en comparación con el caso anterior, que ocluye los poros, envenenando al catalizador.

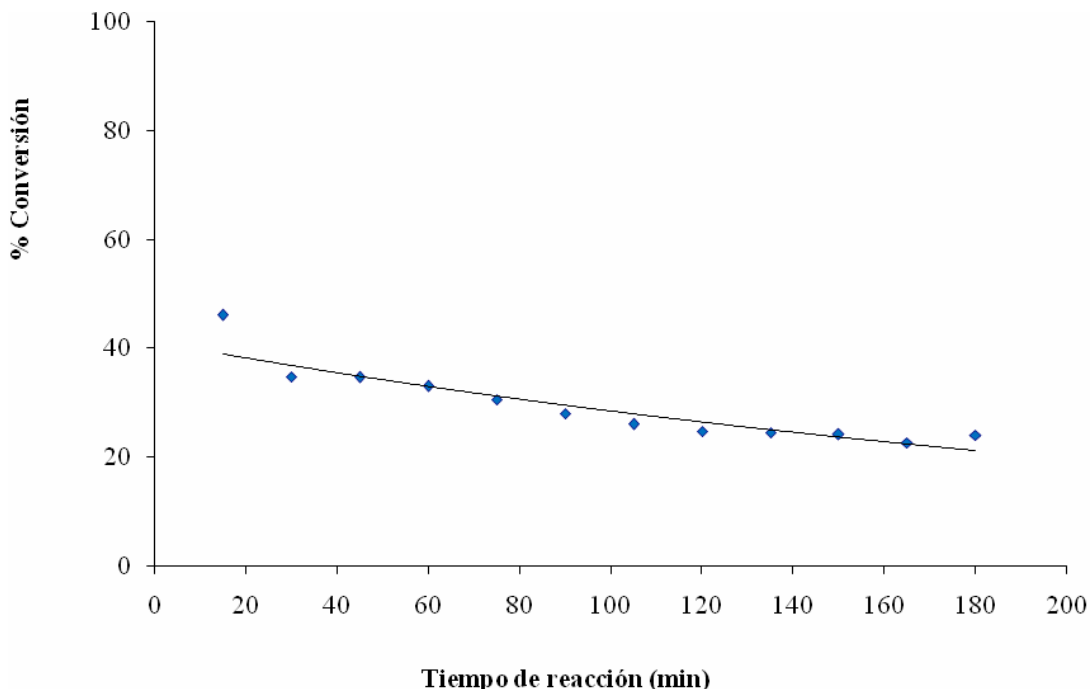


Figura 20. Porcentaje de conversión del tiofeno para el catalizador platino molibdeno (PtMo) soportado en Si/Ti 40

Por otro lado, para analizar los resultados sobre la actividad catalítica del catalizador PtMo-Si/Ti 60, siendo este el catalizador que posee menor cantidad de Ti, con respecto a los otros dos catalizadores soportados en titanio silicato. Se debe centrar la atención en el análisis de la Figura 21, donde se puede observar que en los primeros 15min de iniciada la prueba el porcentaje de conversión es de aproximadamente 88%. Posteriormente a los 30min baja a 75%, siendo estos porcentajes mayores que el de los catalizadores comerciales analizados. Sin embargo, este catalizador se desactiva rápidamente, ésto se puede observar que a los 45min el porcentaje de conversión baja a un 28% y así continua bajando paulatinamente en el transcurso del tiempo hasta llegar a los 180min con un porcentaje de 5,68%.

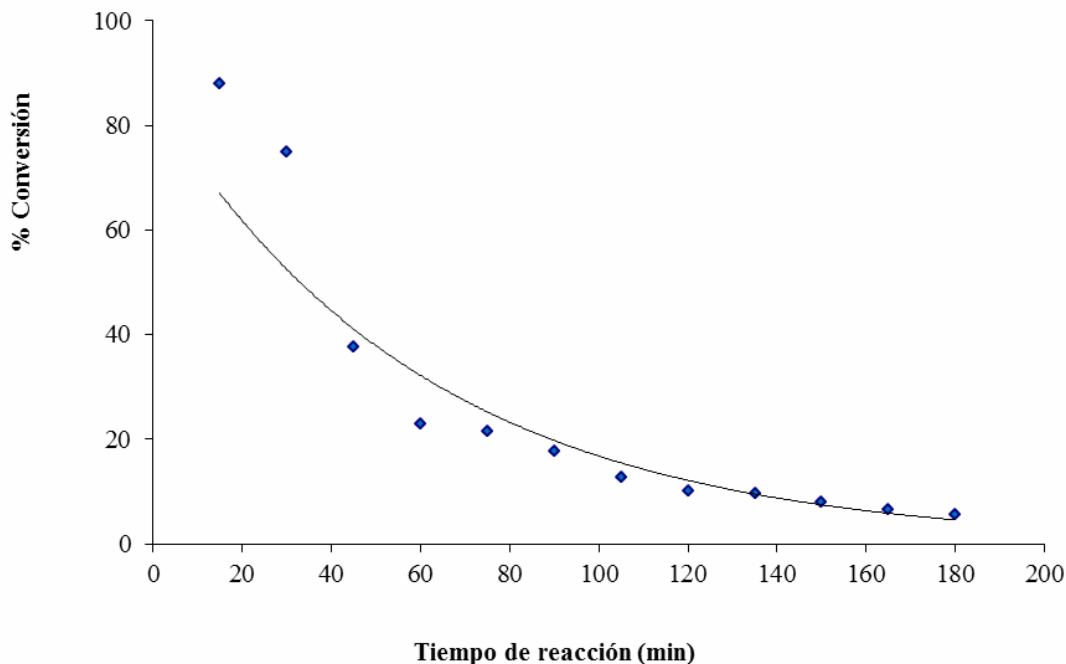


Figura 21. Porcentaje de conversión del tiofeno para el catalizador platino molibdeno (PtMo) soportado en Si/Ti 60

Para analizar el primer catalizador comercial utilizado en la industria petrolera con una composición de 3-15% CoMo/Al₂O₃, llamado ALBEMARLE, se presenta la Figura 22, donde se muestra el factor de conversión del tiofeno en función del tiempo para este catalizador. Se observa que el mismo presenta un porcentaje de conversión de aproximadamente un 59% en los primeros 15min de iniciada la prueba, desactivándose en muy poca proporción en los siguientes 165min, manteniendo su efectividad entre 39 y 50% aproximadamente. Esto indica que este catalizador no se desactiva a gran escala en el transcurso del tiempo, dando como consecuencia que sea un catalizador estable, a pesar que el porcentaje de conversión más alto que éste alcanza, es al inicio de la reacción y alrededor de un 59%.

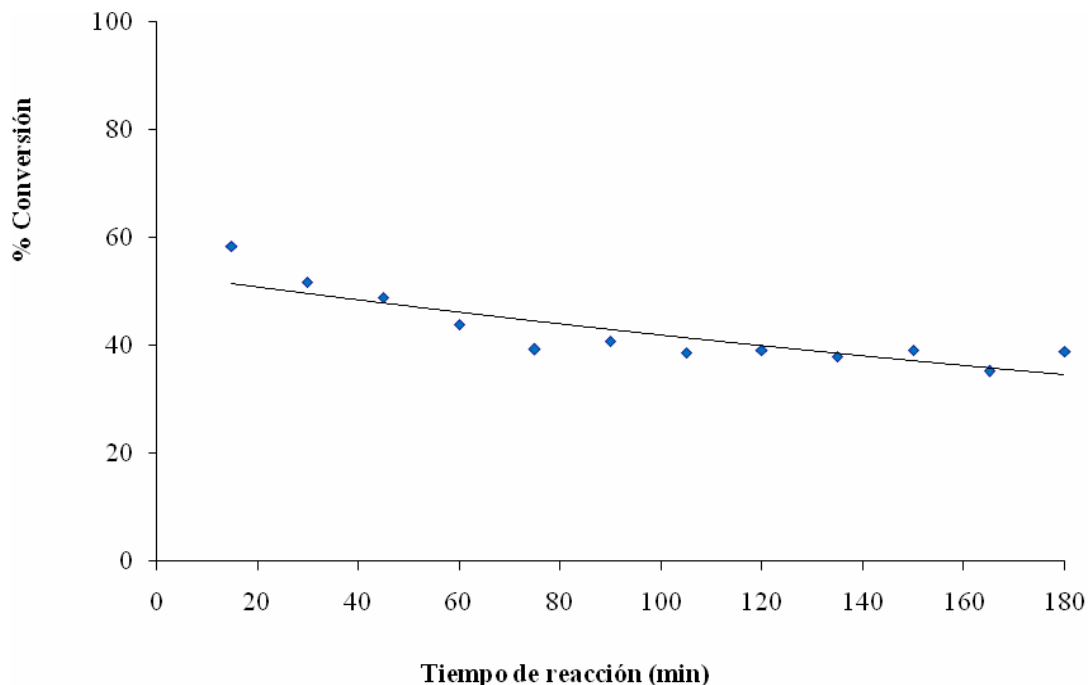


Figura 22. Conversión del tiofeno en función del tiempo para el catalizador comercial ALBEMARLE

En lo que respecta al análisis del segundo catalizador comercial analizado, el cual fue AERO que contiene molibdeno como fase activa, promovido con níquel y soportado sobre alúmina; se debe observar la Figura 23, donde, al igual que en el anterior, se muestra el porcentaje de conversión de tiofeno en función del tiempo, donde en los 180min que duro el experimento el porcentaje se mantuvo con poca variación entre los 66 y 60% aproximadamente, lo cual indica que la efectividad del mismo se mantuvo mas o menos constante en el transcurrir del tiempo, a pesar que el mayor porcentaje de conversión no supero los 66%.

Se debe resaltar que estos dos catalizadores comerciales no forman parte del trabajo de investigación, sino que sirvieron como marco de referencia para analizar el

comportamiento de los catalizadores sintetizados en éste y así establecer una relación que permita discutir el comportamiento que siguieron los mismos.

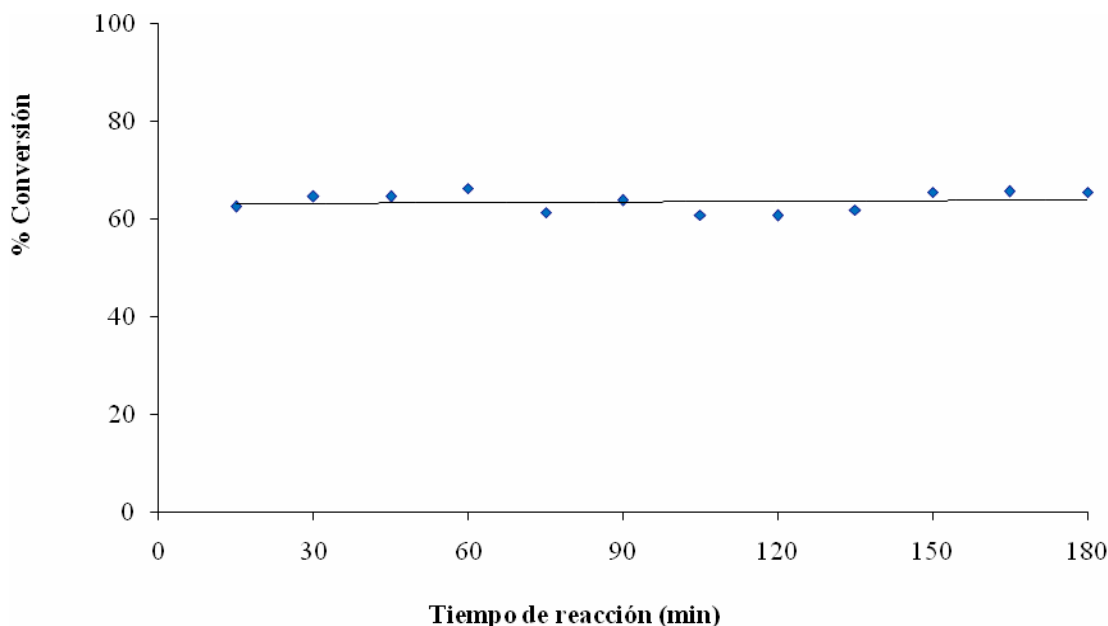


Figura 23. Conversión del tiofeno en función del tiempo para el catalizador comercial AERO

A continuación se presenta la Tabla 3, se muestra un perfil cinético de los catalizadores; donde se observa que al principio de la prueba todos los catalizadores (tanto los comerciales como los sintetizados en el trabajo de investigación) presentan una buena cantidad de conversión, expresado en porcentaje de tiofeno por minutos. La rapidez de reacción de los catalizadores al principio es buena puesto que todos presentan una alta actividad, resaltándose que los catalizadores PtMo-Si/Ti= 20 y 60, poseen mayor actividad (73,89 y 87, 28%, respectivamente) que los catalizador comerciales en los primeros 15min de reacción, lo que se indica con esto que se obtuvo una buena actividad catalítica pudiéndose comparar con un catalizador utilizado a nivel industrial. Posteriormente, al final todos los catalizadores caen en la misma velocidad de reacción, sin embargo, los catalizadores comerciales presentan una superficie acida que es más

estable que la alúmina, lo que indica que el material preparado en este trabajo a pesar de tener una buena actividad catalítica se desactiva con facilidad; esta desventaja conllevaría a futuros estudios para hacer a estos catalizadores mas resistentes.

Tabla 3 Porcentaje de conversión de catalizador por minutos

Tiempo (min)	% Conversión					
	AERO	ALBEMARLE	PtMo/ MCM-41	PtMo/ Ti-MCM- 41(20)	PtMo/ Ti-MCM- 41(40)	PtMo/ Ti-MCM- 41(60)
15	62,58	58,47	49,29	73,89	46,08	87,99
30	64,60	51,69	44,59	52,27	34,82	74,98
45	64,62	48,86	37,51	49,87	34,65	37,62
60	66,28	43,92	31,96	38,83	32,99	22,95
75	61,36	39,29	22,77	33,06	30,57	21,50
90	63,86	40,88	18,21	25,10	28,07	17,78
105	60,92	38,69	15,98	15,97	26,05	12,82
120	60,71	39,12	13,78	12,15	24,79	10,14
135	61,92	37,93	14,42	11,56	24,52	9,68
150	65,52	39,09	8,22	9,72	24,12	7,99
165	65,65	35,21	6,91	8,20	22,65	6,48
180	65,52	38,91	8,01	8,71	24,01	5,68

CONCLUSIONES

- Los patrones de difracción de rayos X obtenidos para el soporte MCM-41 de óxido de silicio puro, presentaron cuatro reflexiones correspondientes a los planos (100) (101) (200) (201) características de este tipo de material, ya que posee carácter hidrófobo y mediana resistencia térmica producido por cierta amorficidad en sus paredes.
- Los difractogramas correspondientes a los soportes Ti/Si 60, 40 y 20 conservaron la reflexión intensa del plano (100) características de los MCM-41, haciéndose menos intensa a medida que se incrementa la cantidad de titanio en el material, lo que indica una posible degradación parcial de la estructura del material como consecuencia de la incorporación del titanio.
- Los soportes presentaron elevados valores de área superficial, siendo mayor en el caso del MCM-41 de óxido de silicio puro, apreciándose una disminución de los mismos a medida que se incrementa la cantidad de titanio en los soportes, como consecuencia del incremento de masa por unidad de volumen en los mismos.
- En lo que respecta a los valores de las áreas superficiales de los catalizadores, se observó que fueron menores que las de los soportes correspondientes, lo cual puede deberse a un colapso parcial de la estructura porosa como consecuencia principal de que hay un nuevo aumento de masa causa por unidad de volumen.
- El análisis por microscopía electrónica de transmisión permitió revelar el carácter poroso del sólido, donde se pudo observar el alto orden molecular característico del soporte MCM-41.

- El análisis por microscopía de barrido mostró las morfologías de los soportes, siendo conglomerados de moléculas en forma esféricas y la de los catalizadores mantienen el conglomerado de las partículas, así como también partículas alargadas correspondientes a las fases de trióxido de aluminio.
- El análisis químico tanto de los soportes como de los catalizadores mantuvieron las proporciones en cada uno de sus componentes, develando de esta manera que ninguno de éstos tuvo mucha pérdida durante su síntesis.
- Todos los catalizadores fueron activos en la reacción de HDS de tiofeno, destacándose el hecho que los catalizadores PtMo-Si/Ti 20, 40, 60 tuvieron un inicio muy activo, aun más que los comerciales (para los casos específicos de PtMo-Si/Ti 20, 60), pero se desactivan con mayor rapidez, debido a la posible formación de coque que ocluye los poros del catalizador con facilidad.

BIBLIOGRAFÍA

1. Turbay C. 2009. Estudio de Catalizadores bimetálicos modificados con fósforo soportados en tamices moleculares mesoporosos MCM-41 puro de oxido de silicio y su aplicación en reacciones de hidrosulfuración. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná
2. Castellan Gilbert W. Fisicoquímica. Segunda edición. Pearson Addison Wesley. Mexico.
3. Atkins P.W. Año 1999. Química Física. Sexta edición. Ediciones Omega. Barcelona.
4. Levine I. 2004. Fisicoquímica. Quinta edición. Mc Graw Hill. España.
5. Ya, G. y Dreving, V. 1980. Curso de química física. Tomo II. Tercera Edición. Editorial Mir, Moscú.
6. Krstić, V. 2002. Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído. Memoria presentada para optar al grado de Doctora. Universidad de Cantabria. Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica.
7. Droguett, S. 1983. Elementos de catálisis heterogénea. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington.
8. Corma, A. y Kumar, D. 1998. Materiales mesoporosos en catálisis. Simposio Iberoamericano de Catálisis. Cartagena de Indias, Colombia.
9. Ferdi T. 2004. Ordered mesoporous materials in catalysis. Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.

10. Angeles, D.; Maubert, A.; Lomas, L.; Lara, V.; Cardenas J. y Negro G. 2003. Preparación de materiales mesoporosos tipo Ti-MCM-41 y su uso en la apertura nucleófila de epíclorhidrina con L-prolinol. 47: 155-159.
11. Maron, S. y Prutton, C. 1984. Fundamentos de fisicoquímica. Ediciones Limusa, México.
12. Skoog, D., Holler J. y Nieman T. 2001. Principios de análisis instrumental. Quinta edición. Mc Graw Hill. España.
13. Salazar, A. 1982. Caracterización de catalizadores de hidrotratamiento. Estudio de acidez. Trabajo de postgrado, M. Sc. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
14. Brito, J. 1987. Caracterización de catalizadores a base de molibdeno mediante el estudio de su reproducibilidad. Trabajo de Ph. Sc. en Química. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
15. Flores, Z. 2005. Estudio de catalizadores con base en molibdeno promovidos con cobalto soportados en tamices moleculares mesoporosos y su aplicación en la hidrodesulfuración del tiofeno. Trabajo de pregrado Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná- Venezuela
16. G. Alvez, R. Garcia, R. Cid, N. Escalona y F.J. Gil-Llambias. 2001. Hidrodesulfuración del tiofeno sobre catalizadores Ni-W Y Ni-Re. Efecto del soporte. Boletín de la Sociedad Chilena de Química. V.46. N 3.
17. Linares F. C., Amezcua P. y Scott C. 2008. Mo/MCM-41-Type mesoporous materials doubly promoted with Fe and Ni for hydrotreating reactions. Universidad de Carabobo. Valencia. Venezuela.

18. Mokaya, R. 2002. Mesoporous materials, synthesis and properties. Encyclopedia of Physical Science and Technology, 9: 371-375.

19. Chirinos J., Maldonado R., Díaz Y. y Brito J.L. 2005. Evaluación de carburos de Mo, Co-Mo Y Ni-Mo soportados sobre Carbón activado para la Hidrodesulfuración de Tiofeno. Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela.

20. Barbosa, A. 1993. Caracterización fisicoquímica y ensayos catalíticos de los molibdatos de níquel, hierro y cobalto en la hidrodesulfuración de tiofeno. Trabajo de postgrado, M. Sc. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.

21. Ruete, F. 1997. Modelaje de agregados metálicos. Curso Metropolitano de Catálisis Metálica. Laboratorio de Química Computacional, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.

22. Song K., Guan J., Wu S. y Kan Q. 2008. Synthesis and characterization of strong acidic mesoporous aluminosilicates constructed of zeolite MCM-22 precursors. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China.

23. Tanev, P. y Pinnavaia, T. 1995. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. Science, 267: 865-871.

24. Pinnavaia, T. y Zhang, W. 1998. Catalytic properties of mesoporous molecular sieves prepared by neutral surfactant assembly. Elsevier Science B.V, 117: 23-25.

25. Bastardo, E. 1997. Synthesis and characterization of modified mesoporous molecular sieves. Certificate of postgraduate studies. Department of Chemistry, University of Cambridge.

26. Jenkins, R. y Zinder, R. 1996. Introduction to X-ray powder diffractometry. John Wiley Eds.

27. Urbina, C. 1999. Microscopía electrónica: principios básicos, aplicaciones en catalizadores y absorbentes. Centro de Microscopía Electrónica. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

APÉNDICE

Apéndice A. Cantidades de los soportes y sales de los metales que se utilizarán en la síntesis de los catalizadores soportados.

Catalizador	Masa del Soporte (g)	Masa (g) de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	Masa (g) de $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$
PtMo/MCM-41	3	0,7530	0,0926
PtMo/SiTi 20	3	0,7530	0,0887
PtMo/SiTi 40	3	0,7530	0,0871
PtMo/SiTi 60	3	0,7530	0,0911

Apéndice B

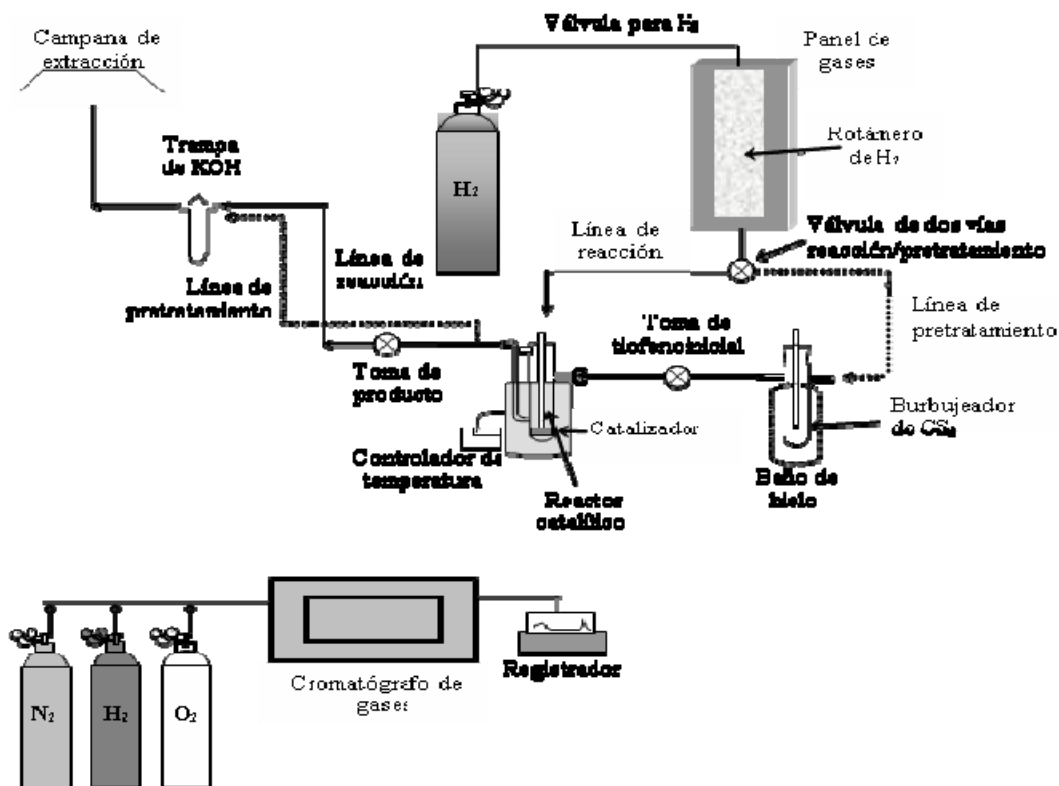
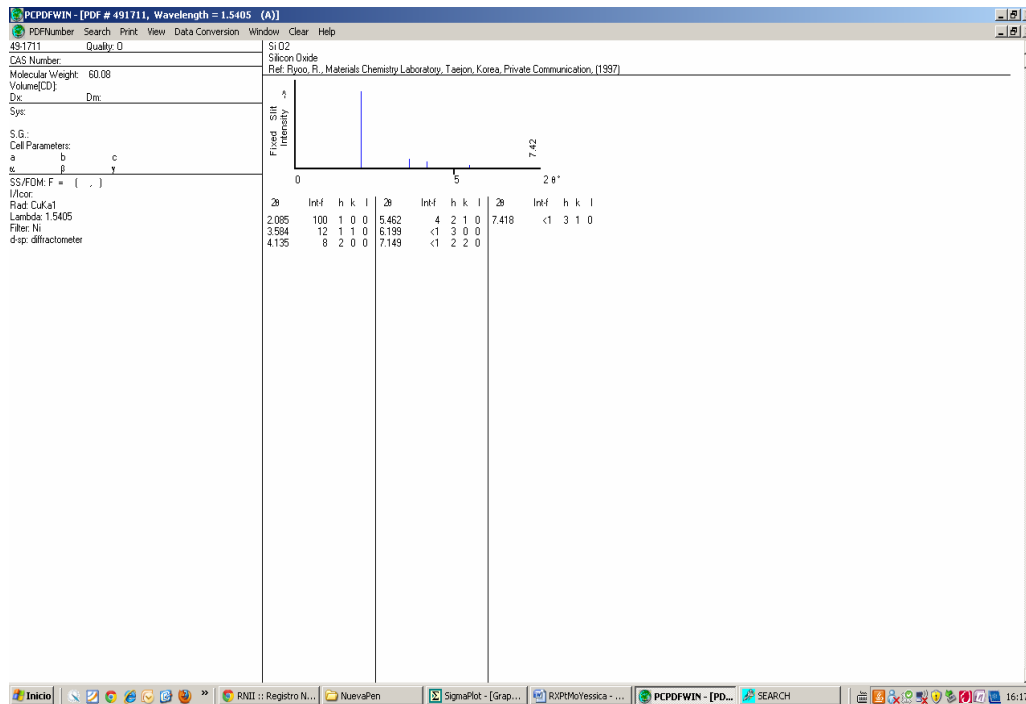
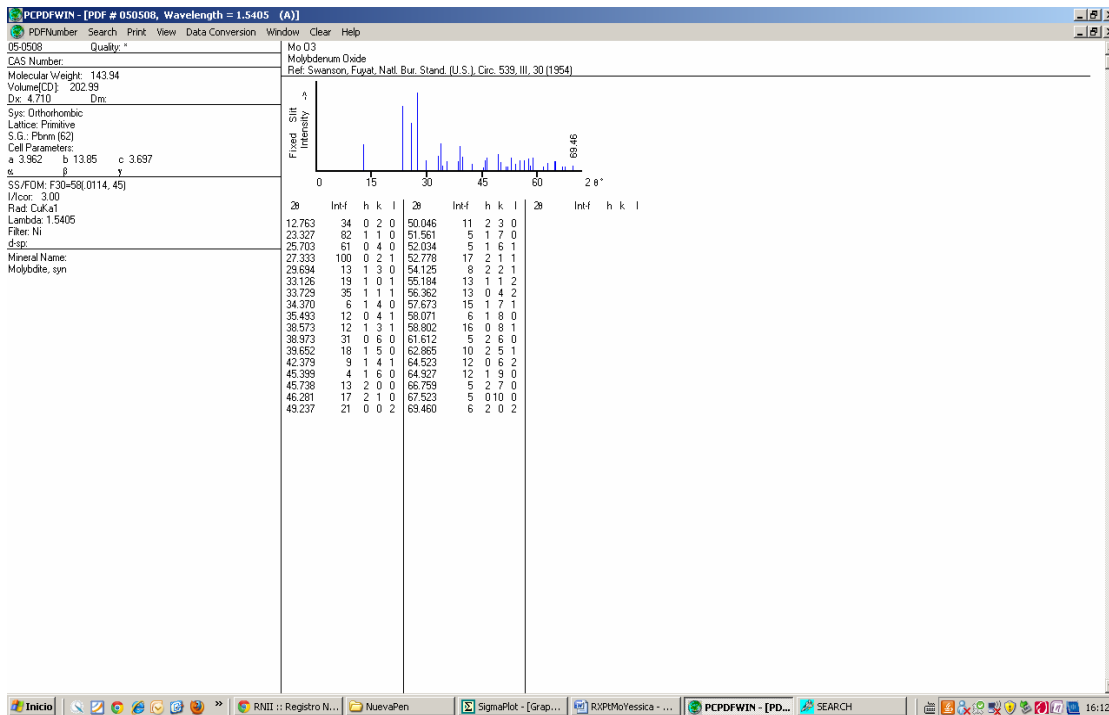


Figura 24. Esquema del sistema empleado para las reacciones catalíticas.

Apéndice D. Patrón de difracción teórico del MCM-41



Apéndice E. Patrón de RX teórico del MoO₃ ortorrómbico



HOJAS DE METADATOS

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

Título	Estudio de Catalizadores Ptmo Soportados en Tamices Moleculares Titaniosilicato del Tipo Mcm-41
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Natera Trujillo Yessica Michel	CVLAC	18.582.687
	e-mail	micheltrujillo_87@hotmail.com
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Catalizador, mesoporoso, hidrodesulfuración.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

En este trabajo se preparó el soporte MCM41; también se prepararon soportes de titaniosilicato 20, 40 y 60 cuyas proporciones definen la cantidad de titanio; procediéndose luego a impregnarlos con las fases activa y promotora, heptamolibdeno de amonio y cloruro de platino, respectivamente, mediante el método de impregnación incipiente sucesiva; obteniéndose así los catalizadores correspondientes. Los resultados obtenidos fueron analizados por: el patrón de difracción de rayos X del soporte MCM-41 puro de óxido de silicio, en el cual mostró cuatro reflexiones características de este material, confirmando su estructura hexagonal; y los materiales de silicio modificados con titanio, en proporciones en mol Si/Ti=20, 40 y 60, obteniéndose que la estructura es un poco modificada con la introducción del titanio. Por otro lado, los patrones de difracción para los catalizadores Pt-Mo soportados en sus fases oxídicas, mostraron para todos los materiales, las reflexiones correspondientes a la fase de trióxido de molibdeno ortorrómbico. En la micrografía de transmisión del soporte MCM-41 de forma transversal, se mostraron unas líneas con un buen orden en su arreglo, correspondientes a los poros del material, confirmando el orden en el arreglo de los poros del MCM-41. En sus áreas superficiales se observó que todas fueron altas, en especial el material MCM-41 puro de óxido de silicio, con un área superior a 1000 m²/g. La morfología de los materiales se mostró mediante la micrografía de barrido, observando la morfología original del material MCM-41 con partículas esféricas, mientras que en los titaniosilicatos se observaron partículas de mayor tamaño, siendo posiblemente, óxido de titanio. En los catalizadores se obtuvo, que en todos ellos, se conserva la morfología original de sus soportes y en la mayoría de los casos, la presencia de partículas tubulares correspondientes a las fases de trióxidos de molibdeno. El análisis químico de los catalizadores arroja que los porcentajes de Si y O se mantuvieron muy similares entre ellos, así como también el porcentaje de Pt y Mo. En general, todos los catalizadores fueron activos en la reacción de HDS de tiofeno, observándose que el Ti puede ayudar a promover una mejor actividad catalítica en comparación con el material puro de óxido de silicio.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Dr. Ernesto Bastardo-González	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input checked="" type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	ernieluis@hotmail.com
	e-mail	
Dr. Oscar González	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input checked="" type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
Dr. Jesús Lezama	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input checked="" type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2013	02	

Lenguaje: SPA _____

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis.doc	Application/word

Alcance:

Espacial: Universal

Temporal: Interporal

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciatura en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciada

Área de Estudio: Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:
Universidad de Oriente – Núcleo de Sucre

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



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

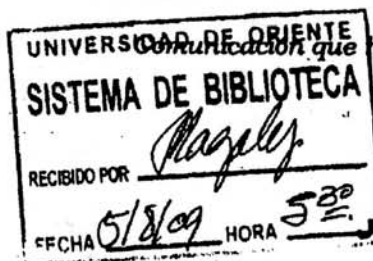
Cumaná, 04 AGO 2009

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

Estimado Profesor Martínez:

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

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



Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

JUAN A. BOLANOS CUMPELO
Secretario



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

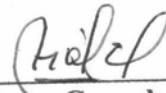
JABC/YGC/maruja

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

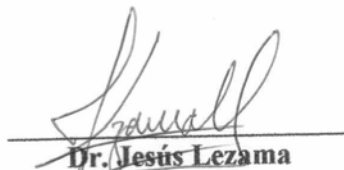
Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo,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



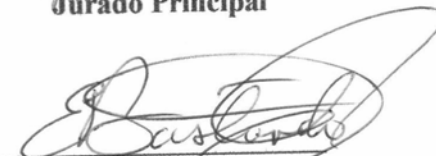
Yessica M. Natera Trujillo



**Dr. Oscar Gonzales
Jurado Principal**



**Dr. Jesús Lezama
Jurado Principal**



**Dr. Ernesto Bastardo
Asesor**