

9



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
PLANTEL ZARAGOZA

"ANÁLISIS DE PROPIEDADES DE MATERIALES
CATALÍTICOS PARA LA HIDRODESULFURACIÓN DE
ESPECIES REFRACTARIAS EN EL DIESEL."

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A:
ILDEFONSO CAMPOS VELARDE
ASESOR EXTERNO: M. EN C. PERSI SCHACHAT HERNÁNDEZ
ASESOR INTERNO: I.Q.P. SALVADOR GALLEGOS RAMALES

MÉXICO, D.F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2002



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/050/02

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: CAMPOS VELARDE ILDEFONSO

P r e s e n t e.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	I.Q.P. Salvador J. Gallegos Ramales
Vocal:	M.C. Persi Schachat Hernández
Secretario:	Dr. Roberto Mendoza Serna
Suplente:	M. en C. Esteban Minor Pérez
Suplente:	I.Q. Judith Ventura Cruz

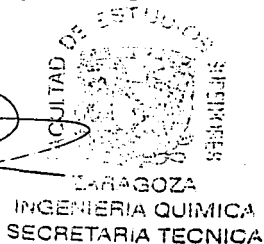
Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

México, D. F., 21 de Mayo de 2002

EL JEFE DE LA CARRERA



I.Q. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

DEDICATORIA

El presente trabajo lo dedico:

A mis padres, Rebeca Velarde Morales e Ildefonso Campos Padrón, por todo el amor que me han dado, sin ellos solo habría existido el vacío en el tiempo.

A mis Hermanos Angeles, Juan V., Dolores, Aurora, Rebeca, Angeles (sobrina) y Juan (cuñado) por su amor y amistad.

A mi "abuelita" Salud Morales por haberme dejado marcado con un estigma de fortaleza desde niño.

A Miriam Ortíz Hernández por no reservarse ni un solo rincón de su alma.

A mis verdaderos amigos, algún día combatiremos juntos en la noche de los tiempos.

AGRADECIMIENTOS

Quiero externar un enorme agradecimiento al *Instituto Mexicano del Petróleo* por darme la oportunidad de integrarme en este proyecto (D.00444) y por todo el apoyo, interés y facilidades otorgadas durante el desarrollo de este trabajo; y que han hecho de mi estancia en ese lugar una experiencia enriquecedora para mi vida profesional.

De manera especial, agradezco al M. en C. Persi Schachat Hernández por todo el apoyo profesional y comprensión que me brindo durante el desarrollo de este trabajo, y no solo por compartir sus conocimientos, sino también su amistad.

Al Ing. Salvador Gallegos Ramales por la supervisión y las aportaciones que hizo para sacar adelante esta tesis, y sobre todo por compartir su experiencia laboral y humana conmigo.

A los restantes miembros del jurado:

Dr. Roberto Mendoza Serna.

M. en C. Esteban Minor Pérez.

Ing. Judith Ventura Cruz.

Por su interés y disposición mostrada en la revisión de esta tesis.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL

	PÁGINA
INTRODUCCIÓN	I
OBJETIVOS	V
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	
1.1. Incremento del procesamiento de crudo pesado en México	1
1.2. Repercusiones en la operación y en el ambiente por procesar mayor cantidad de crudo Maya	2
1.3. Eliminación de azufre del diesel	3
1.4. Regulaciones ambientales del contenido de azufre en el diesel, panorama mundial	4
1.5. Especies de azufre contenidas en el diesel	7
1.6. Bibliografía	10
CAPÍTULO 2. PROPIEDADES DE LOS SOPORTES CATALÍTICOS.	
2.1. Aplicación de los catalizadores.	13
2.2. Características de un catalizador.	15
2.3. Importancia de los soportes catalíticos.	17
2.4. Propiedades físicas de los soportes catalíticos.	18
2.5. Bibliografía	27
CAPÍTULO 3. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS.	
3.1. Materiales porosos	29
3.2. Mesoporosos a partir microporosos.	
3.2.1. Zeolitas.	31
3.2.2. Materiales Pilareados	35
3.3. Mesoporosos de forma Directa.	
3.3.1. Silicas-aluúminas	40
3.3.2. Material M41S	43
3.4. Otros Materiales Porosos.	
3.4.1 Alúmina.	51
3.4.2 Titania.	54
3.5. 3.4. Bibliografía.	56
CAPÍTULO 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS.	
4. Técnicas de Caracterización de Materiales Mesoporosos.	59
4.1. Técnicas de caracterización morfológica.	60
4.1.1. Difracción de Rayos-X	60
4.1.2. Adsorción de nitrógeno a 77°K (área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro)	63
4.2. Métodos de caracterización por adsorción de nitrógeno.	
4.2.1. Método BET (área superficial)	66
4.2.2. Método BHJ (Barrer, Joyiner and Halenda) distribución de tamaño de poro y volumen de para materiales mesoporosos	69
4.3. Porosimetría con mercurio.	71
4.4. Método de humedad incipiente (volumen total de porosos).	72
4.5. Picnometría (volumen total de poro).	73
4.6. Bibliografía	75

ÍNDICE GENERAL

PÁGINA

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS Y COMPARACIÓN DE MATERIALES CATALÍTICOS PARA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIESEL.

5.	Análisis y Comparación de los Materiales Catalíticos para la hidrodeshulfuración del diesel.	77
5.1.	Análisis comparativo del material mesoporoso MCM-41 respecto a la alúmina, para la hidrodeshulfuración del diesel.	81
5.2.	Análisis del comportamiento de las zeolitas en hidrodeshulfuración.	88
5.3.	Análisis de titanio en su aplicación a la hidrodeshulfuración.	93
5.4.	Perspectivas de las arcillas pilareadas para hidrodeshulfuración.	95
5.5.	Aplicación del nuevo material mesoporoso KIT-1 en la hidrodeshulfuración del diesel.	97
5.6.	Bibliografía	101

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

6.	Conclusiones	106
	Recomendaciones.	108

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCION.

En la actualidad la demanda en el consumo de diesel en los medios de transporte se ha venido incrementado, acentuándose la necesidad de producir combustibles limpios y sin azufre.

Es una realidad que a mediano plazo los requerimientos de la demanda y contenido de azufre del diesel rebasarán el alcance de la tecnología actualmente utilizada para la hidrodesulfuración, la cual se basa en el uso de catalizadores soportados en gama-alúmina. Como consecuencia, se deben buscar alternativas capaces de responder a las exigencias futuras en la producción de diesel.

Por ello, los esfuerzos deben encaminarse al desarrollo de nuevos catalizadores y esquemas de procesamiento, capaces de satisfacer los retos en la producción del diesel, teniendo en cuenta que el primer paso para producir un nuevo catalizador es la obtención de un buen soporte catalítico.

Primeramente se debe considerar que en nuestro país se planea incrementar el procesamiento de crudo pesado (crudo Maya) en las diferentes refinerías del país. El principal problema de este incremento, es el mayor contenido de azufre. Por otra parte, la situación mundial en la regulación ambiental para el diesel en diversas regiones del mundo, las cuales a su vez influirán en nuestro país de forma directa, tienen la consigna de disminuir el contenido de azufre a menos de 10-50ppm, con lo que no solo se tendrá que eliminar mayores cantidades de azufre, sino que también se deberá disminuir el contenido de azufre en relación a los actuales, por lo que se incrementa el reto de producir diesel para la tecnología actual de hidrodesulfuración.

En la actualidad, los procesos de hidrodesulfuración a nivel mundial emplean catalizadores soportados en gama-alúmina. Sin embargo, se ha observado que con estos catalizadores no se podrá obtener la cantidad de diesel con las características deseadas. Se ha analizado la posibilidad de que la hidrodesulfuración se lleve a cabo en condiciones de proceso más severas, aunque esto podría generar más problemas, por ejemplo, mayor formación de coque, lo que se reflejaría en la desactivación más rápida del catalizador, formación de poliaromáticos, color indeseable, entre otros.

Recientemente se ha puesto gran interés en los materiales mesoporoso, ya que su gran área superficial los convierte en una opción muy atractiva para obtener estos nuevos catalizadores, además, a partir de 1992 cuando investigadores de Mobil reportaron la síntesis de aluminosilicatos mesoporosos con una distribución de poro uniforme y una gran área superficial, llamados MCM-41, se han incrementado de manera notoria los estudios enfocados a las características de este nuevo material.

Por otra lado se sabe que las propiedades morfológicas, tales como área superficial, volumen de poro y diámetro de poro, son de gran importancia para el éxito o el fracaso de un catalizador, por ello se debe poner gran atención a estas propiedades, así como a las técnicas empleadas para su correcta evaluación.

Este trabajo consiste en una investigación bibliográfica de la literatura especializada de los materiales catalíticos para la hidrodesulfuración de especies refractarias en el diesel, poniendo especial interés en los materiales mesoporosos, ya que por sus propiedades morfológicas son la alternativa más importante para suplir a la gama-alúmina como

el soporte de mayor uso comercial para la hidrodesulfuración del diesel. Primeramente se realiza un bosquejo general de las propiedades de los soportes catalíticos, marcando las propiedades más importantes para la correcta elección de un soporte. Posteriormente se describen los materiales mesoporosos y otros materiales utilizados comúnmente como soportes, dedicando un capítulo a la caracterización de los materiales mesoporosos, los cuales son la directriz de este trabajo.

La parte medular consiste en realizar un estudio comparativo, con base en la literatura especializada existente, de las propiedades morfológicas de los soportes catalíticos que en la actualidad se encuentran en desarrollo, tal como la zeolita, alúmina, titanía, arcillas pilareadas, con respecto al nuevo grupo de soportes catalíticos llamados mesoporosos, entre ellos los más destacados el MCM-41 y KIT-1, aún más, también se recopila la información existente de todos estos materiales en su aplicación a la hidrodesulfuración de las especies más refractarias del diesel, con ello se busca determinar que soporte no solo posee mejores propiedades morfológicas, sino también cual puede presentar más ventajas para su empleo en la hidrodesulfuración del diesel, es decir, obtener una guía que determine de forma comparativa, breve y concretamente, las ventajas y desventajas de cada soporte para su empleo en HDS del diesel.

Con ello se sintetizaran las diferentes alternativas de investigación a seguir para la obtención de un nuevo catalizador, siendo el soporte catalítico el punto de partida, que cumpla las exigencias futuras en la producción del diesel. Además, se puntualizan las referencias bibliográficas de la literatura empleada para el desarrollo de este trabajo.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

1. Determinar las propiedades más importantes de un soporte catalítico para la hidrodesulfuración de gasóleo ligero primario.
2. Describir las propiedades de los materiales mesoporosos y de los soportes catalíticos actualmente en desarrollo por diversos investigadores a nivel mundial.
3. Describir los métodos utilizados para evaluar las propiedades de los materiales mesoporosos.
4. Comparar, con base en la literatura especializada existente, las propiedades físicas y químicas de los diferentes soportes, así como de su actividad catalítica en la hidrodesulfuración de las especies refractarias del diesel.
5. Sintetizar las diferentes alternativas de investigación a seguir en los soportes catalíticos, para el desarrollo de un nuevo catalizador para la hidrodesulfuración del diesel.

CAPÍTULO 1.
ANTECEDENTES

1. ANTECEDENTES.

1.1. Incremento del Procesamiento de Crudo Pesado en México.

El descubrimiento de nuevos yacimientos de crudo pesado en México (Crudo Maya), a propiciado que se realicen actividades determinantes para el aprovechamiento de dichos yacimientos.

Actualmente la mezcla de crudo Mexicano esta conformado por Crudo Istmo y crudo Maya. Como consecuencia la infraestructura tecnológica disponible en las diversas refinerías del país, son para procesar una mezcla de crudos con el 30 % en volumen en promedio de crudo pesado Maya (Tabla 1.1)[1], teniendo un contenido de azufre aproximado de 1.8 a 2.5 %peso.

TABLA 1.1.- Distribución de Crudo en las Refinerías

REFINERIA	CRUDO ISTMO	CRUDO MAYA
TULA	66 %	34 %
SALINA CRUZ	43.5 %	56.5 %
SALAMANCA	78 %	22 %
MINATITLAN	65 %	35 %
MADERO	70 %	30 %
CADEREYTA	63 %	37 %

Sin embargo los planes de Petróleos Mexicanos para el año 2005 es procesar una mezcla mayoritaria en crudo Maya, mismo que presenta un contenido de azufre de 3.6 a 3.8% peso, siendo evidente que porcentajes mayores incidirán y afectarán el funcionamiento operacional de estos centros de procesamiento. Aunque la expectativa a largo plazo es incrementar el porcentaje

de Crudo Maya hasta un 100%. A pesar de que en la actualidad no existen unidades industriales en el mundo capaces de hidrotratar crudos pesados en un 100%.

La principal razón por la que se planea seguir incrementando el porcentaje de crudo Maya en la mezcla de petróleo a refinar, es porque el crudo Maya representa el 43% de las reservas totales de crudo de México, estimadas en 41 mil 495 millones de barriles al 1° de enero de 2000. En 1999, este crudo representó el 52% de la producción (1 millón 516 mil sobre un total de 2 millones 906 mil barriles por día), el 59% de las exportaciones (919 mil sobre un total de un millón 553 mil barriles por día) y el 36 por ciento del crudo procesado en el sistema de refinerías (460 mil sobre un total de un millón 282 mil barriles por día). La proporción de crudo Maya en la mezcla de crudos procesada en las refinerías aumentará a 58% en volumen después de la realización de los proyectos de reconfiguración de las refinerías, proyecto que inicio en 1998 [1,2].

1.2. Repercusiones en la operación y en el ambiente por procesar mayor cantidad de crudo Maya.

El incentivo económico para procesar mayor cantidad de crudo Maya es significativo, sin embargo respecto al crudo ligero, el crudo Maya se caracteriza por ser un crudo muy pesado, con mayor contenido de carbón, menor contenido de hidrógeno y con mayor contenido de contaminantes, entre los que destacan los asfaltenos, el azufre, el nitrógeno total y básico, metales (níquel y vanadio), como se muestra en la Tabla 1.2 [1].

TABLA 1.2.- Análisis Comparativo Crudo Maya-Istmo

Corte	Temperatura (°C)	Istmo	Maya
Nafta Ligera % peso	PIE-71	6.02	4.10
Nafta Media % peso	71-177	19.98	12.69
Turbosina % peso	177-204	5.10	3.40
Diesel % peso	204-343	26.26	26.70
Gasóleo % peso	343-538	24.17	22.76
Residuo % peso	>538	18.36	36.20
Carbón Ramsbottom, % peso	-	3.86	11.76
Azufre, % peso	-	1.42	3.64
Nitrógeno Total, ppm	-	1252	3378
Vanadio, ppm	-	42	271
Níquel, ppm	-	10	54

Dichos contaminantes influyen de manera directa en los equipos de proceso, por ejemplo las unidades de destilación que procesan crudos de estas características requieren una protección adicional contra la corrosión sulfídica a temperaturas elevadas [2]; pero no solo llegan a disminuir el tiempo de vida útil de los equipos involucrados en su procesamiento, sino también los retos derivados de la refinación de mezclas de crudos con alta proporción de Crudo Maya se hacen más complejos. Por otro lado, la creciente demanda en el consumo de los combustibles ligeros derivados del petróleo (gasolina y diesel) para los cuales las especificaciones ambientales son cada vez más estrictas, generan grandes retos en los procesos de refinación [3].

1.3. Eliminación de azufre del Diesel.

Los motores que operan con diesel contribuyen en un número importante a los problemas de contaminación del aire, especialmente los que impactan en la salud por la generación de

ozono vía producción de NOx y de compuestos de azufre. De manera general a los combustibles de la actualidad se les realiza una reducción de los compuestos de azufre (HDS), para evitar repercusiones ambientales, debido a que el azufre suspendido en la atmósfera da como resultado lluvia ácida [3,4].

Al proceso que es utilizado para reducir el contenido de azufre se le llama hidrodesulfuración (HDS), este proceso se basa en el uso del hidrógeno, el cual reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos para formar ácido sulfhídrico [4], posteriormente este compuesto se convierte en azufre elemental sólido, el cual tiene su mayor aplicación industrial en la producción de ácido sulfhídrico. La hidrodesulfuración necesita altas presiones y altas temperaturas; la conversión se lleva a cabo en un reactor químico con un catalizador sólido.

1.4. Regulaciones ambientales del contenido de azufre en el diesel, panorama mundial.

En USA, en términos del tipo de vehículos, para los vehículos de transporte se permite un máximo de 500 ppm de contenido de azufre en el diesel. No obstante que Advanced Notice of Proposed Rulemaking (NPRM) de la Agencia de Protección Ambiental (EPA), no ha especificado el nivel de azufre, los productores de vehículos indican que las nuevas tecnologías requerirán que el contenido de azufre en el diesel sea reducido a 30 ppm o menos [3]. Los nuevos estándares iniciarán su aplicación en los vehículos ligeros (light duty) que son la

menor parte del mercado, pero eventualmente podría ser extendido a los de uso pesado (heavy duty). Sin embargo, la planeación de la legislación del Diesel en USA también contempla los siguientes puntos:

- Todos los estados de la Unión Americana (USA) con excepción de Alaska por problemas de suministro.
- Mayores exigencias sobre California por su particular orografía.
- Acuerdos internacionales con Canadá y México ante la alternativa de que los vehículos carguen combustible en estas fronteras.
- Diesel para fuentes móviles.
- Diesel para fuentes fijas.

Es evidente que esta situación tendrá un efecto directo sobre los productores de este combustible, ya que implicará un cambio importante en los patrones de consumo y por consiguiente en demanda del mismo.

Por otra parte, en 1998, la Unión Europea convino, entre el Consejo de Ministros y el Parlamento Europeo [5], las especificaciones para la futura calidad del combustible diesel para el transporte. Se ha realizado una especificación del Diesel, entre el Consejo de Ministros y el Parlamento Europeo, inclusive se ha hecho la proyección del contenido de azufre hacia el año 2005 [5] (Tabla 1.3).

TABLA 1.3.- Especificaciones Europeas para Diesel.

	2000			2005		
	Consejo de ministros	Parlamento Europeo	Conciliación	Consejo de ministros	Parlamento Europeo	Conciliación
GASOLINA						
Rvp, kPa	60	60	60	-	-	-
Evaporación a 100 °C, % vol	45	46	46	-	-	-
Evaporación a 150 °C, % vol	75	75	75	-	-	-
Olefinas % vol	18	14	18	-	-	-
Aromáticos, % vol	45	35	45	-	30	30
Benceno, % vol	2	1	1	-	-	-
Azufre, ppm (p)	200	100	100	-	50	50
DIESEL						
Número de Cetano	51	51	51	-	51	-
Densidad a 15 ° C, kg/m ³	0.845	0.845	0.845	-	0.845	-
Temperatura de destilación a 95 % de recuperación, ° C	360	360	360	-	-	-
Aromáticos Policíclicos, % p	11	11	11	-	6	-
Contenido de Azufre, ppm	350	350	350	-	50	50

Sin embargo la necesidad de producir Diesel con tan bajo contenido de azufre, genera complicaciones. La mayor parte del diesel bajo en azufre es producido vía hidrot ratamiento. Se esperaría que la mayor parte del diesel ultra bajo en azufre se produjera por el mismo método pero incrementado la severidad del proceso con la siguiente problemática:

- Efecto en otras propiedades de este combustible, para alcanzar 10 ppm de azufre máx, implican remover la mayor parte de las especies que confieren las propiedades lubricantes al diesel, descuidando los sistemas de inyección de combustible, lo que obligaría a la adición

de aditivos incrementadores de la lubricación para minimizar el daño a estos sistemas [1,2,7,9].

- Necesidad de desarrollar o adecuar tecnologías para su obtención.
- Necesidad de desarrollar o adecuar tecnologías para medir de forma confiable los nuevos parámetros.

1.5. Especies de azufre contenidas en el Diesel.

La razón por la cual el incremento en la severidad de las condiciones de proceso no es una solución viable se debe a que en realidad existen una gran variedad de compuestos de azufre que forman parte de la fracción Diesel del petróleo, cuyas características dependen de la estructura y tamaño de la molécula. Las especies de azufre más comunes dentro de la fracción diesel son compuestos de tipo aromático en los que predominan: los benzotiofenos (BT), los dibenzotiofenos (DBT) y los benzonaftotiofenos (BNT).

La refractabilidad de diferentes especies de azufre a las reacciones de hidrosulfuración es diferente para cada una, aunque, el dibenzotiofeno puede ser considerado como la especie de azufre más representativa de toda la familia de especies refractarias de azufre en el diesel.

Actualmente en México se ha fijado el límite de azufre para el Diesel en 500 ppm en peso [1,2,4], sin embargo, de acuerdo con las tendencias internacionales se espera que en el mediano plazo, llegue a establecerse una nueva especificación en el

intervalo de 50 - 350 ppm, (tabla 1.3) lo que representa la necesidad de reducción a niveles que pueden llegar a ser equivalentes a la décima parte de la especificación actual.

Los procesos y catalizadores comerciales se encuentran limitados por el carácter refractario de algunas de las moléculas de los compuestos de azufre presentes en la fracción Diesel, y adicionalmente, con el incremento en el procesamiento de crudo Maya en el sistema de refinación de PEMEX, dificultándose su hidrot ratamiento, no solo por el mayor contenido de azufre inicial, sino por la mayor proporción de especies menos reactivas.

Estas cargas tendrán también altos contenidos de compuestos aromáticos y olefinas por provenir de procesos de conversión en los esquemas de refinación de crudo Maya.

Es claro que para este tipo de cargas se necesita un esquema de procesamiento, el cual contemple el incremento del procesamiento de Crudo Maya, así como de cumplir las normas ambientales actuales y futuras, no solo en el país, sino también en el extranjero (principalmente USA). Por ello las refinerías se encuentran reconfigurando la estructura de producción (construyendo unidades costosas de conversión profunda, instalación de controladores sofisticados para las operaciones de la refinería, introduciendo planes de manejo de energía o la instalación completa de nuevas unidades de proceso) hacia combustibles de mayor calidad y valor agregado, que le permitan cumplir con los estándares y especificaciones ambientales que demandan las diferentes instancias.

Debido a todo lo antes expuesto, el uso de nuevos soportes que tengan propiedades que incrementen la vida del catalizador, promuevan su actividad y afecten su selectividad, es una alternativa para muchos de los procesos de refinación del petróleo y sus derivados, tal es el caso del proceso de hidrodesulfuración, que por más de 50 años, ha utilizado catalizadores de molibdeno soportados en alúmina. Catalizadores del tipo $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ están entre los más importantes en la hidrodesulfuración de fracciones del petróleo. Sus estructuras (Co-Mo-S o Ni-Mo-S) así como sus sitios activos han sido identificados y caracterizados, sin embargo estos catalizadores, presentan problemas de desactivación y de solubilidad parcial de los elementos activos en la alúmina.

Es por ello, que se han desarrollado una gran gama de investigaciones enfocadas al uso de nuevos soportes catalíticos en la hidrodesulfuración. En los últimos años el descubrimiento de una nueva familia de tamices moleculares mesoporosos ordenados, designados como M41S obtenidos por la compañía Mobil Oil, despertó un gran interés en la comunidad científica debido a las posibilidades que ofrece el diseño de dichos material, ya que se pueden variar sus propiedades químicas (dependiendo de su composición) y texturales (al modificar su estructura, volumen de poro, área específica y diámetro de poro), además, tiene la ventaja poseer un arreglo uniforme de poros. Por ello, en un periodo de tiempo muy corto se han desarrollado un gran número de aplicaciones de estos materiales en el área de catálisis, separación y como materiales avanzados, convirtiendo a este tipo de materiales en una alternativa importante en su aplicación a la hidrodesulfuración del diesel.

Por todo lo antes expuesto, este trabajo tiene como objetivo central analizar los diferentes soportes catalíticos que pueden ser utilizados como una alternativa para la Hidrodesulfuración del Diesel, con el fin de cumplir con las exigencias ambientales y de calidad, actuales y futuras para los productores del Diesel.

1.6. Bibliografía.

- [1] Taller sobre Procesamiento de Crudos Pesados. Gerencia de Investigación y Desarrollo Tecnológico. Villa Bejar, Cuernavaca, Morelos, México.
- [2] <http://www.imiq.org/leon99/memorias/stjt08.htm#2>
- [3] <http://www.epa.gov/otaq/diesel.htm>
- [4] Manual de Hidrodesulfuración, IMP
- [5] Cuthbert Nigel.- Auto and Oil Industries improving quality, efficiency of EU fuels.- Purvin & Gertz, London.- Internet (www.pirvingertz.com/ogj07299.html). Este artículo apareció originalmente en el Oil & Gas Journal de Julio 12, 1999.
- [6] Communities for a better environment (CBE).- Final Report.- Warning: Cleaner burning gasoline may be hazardous to your health.- Turner: Final MTBE report.- June 1999.- (www.igc.org/cbes/turner.html).- Consulta del 24 de marzo de 2000.- pp 10.
- [7] New EU fuel directive.- Hydrocarbon Processing Archive Editorial.- Junio 1999 HP Impact.- (www.hydrocarbonprocessing.com/archive_99-06/99-06_impact.html).
- [8] How much sulfur is "too much" for clean fuels?.- Hydrocarbon processing Editorial.- Vol. 78, No. 6.- June 1999.- Stephany Romanow-Garcia.- Senior Process Editor.- (www.hydrocarbonprocessing.com/archive_insight.html)
- [9] API News release.- April 30, 1999.
- [10] Mooney John J.- The role of sulfur in engine exhaust emissions control.- Engelhard Corporation.- Environmental Technologies Group.- National Petroleum Refiners Association Meeting.- Sn Antonio, Tx.- March 28, 2000.- pp 4 - 9.

[11] Benson J. D.- Fuel sulfur. A Vehicle emissions issue".- Presentation Epa in use deterioration workgroup.- January 14, 1997.

[12] Control of diesel fuel quality.- Environmental Protection Agency 40 CFR parts 80 - 86.- Vol. 64, No. 92.- Advanced notice of proposed rulemaking.- Federal Register May 13, 1999.

[13] Legislation & Regulations.- Annual energy Outlook 2000.- December 17, 1999.- (www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/leg_reg.html)

[14] Diesel Trends 8.- January 2000.- The Performance Chemical Co.- World Class performance for a new country
www.lubrizol.com/referencelibrary/diesel_trends/dtrends100/htm#Net

CAPÍTULO 2.
PROPIEDADES DE LOS SOPORTES
CATALÍTICOS.

2. PROPIEDADES DE LOS SOPORTES CATALÍTICOS.

2.1. Aplicación de los catalizadores.

Un catalizador es una sustancia activa que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte importante en esta, pero sin llegar a ser un producto [1].

La presencia de un catalizador en un sistema reaccionante puede dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción, que en su ausencia serían difíciles o prácticamente imposibles de ser obtenidas. Puede ser interpretado que el catalizador forma con algunos reactivos compuestos intermediarios (teoría del compuesto intermediario), que fungen como un complejo que altera la energía libre de activación de la transformación y hace accesibles ciertos caminos de reacción, los cuales en su ausencia sería poco significativos, las principales funciones del catalizador son [1,2]:

- a) Aumentar la velocidad de reacción.
- b) Modificar la selectividad y rendimiento del proceso.

En términos de la teoría del estado de transición, la principal acción del catalizador radica en la reducción de la barrera de energía libre que los reactantes deben sobrepasar para formar los productos y en consecuencia reduce el tiempo en que esta se lleva a cabo. Matemáticamente la velocidad de reacción se expresa como el producto de una constante k , por una función de las concentraciones de los reactivos y productos, si introducimos un catalizador en una reacción dada:

$$k_{\text{sin catalizador}} < k_{\text{con catalizador}}$$

De acuerdo al tipo de fase en la que se encuentren reactivos y catalizador, la catálisis puede ser de tipo homogénea o heterogénea. La catálisis homogénea se presenta cuando reactivos y catalizador, se encuentran en la misma fase.

Por otra parte, la catálisis heterogénea se presenta cuando los sistemas de reacción se encuentran catalizados por un "cuerpo" en diferente fase a la del sistema reaccionante, a este tipo de proceso se le denomina normalmente catálisis por contacto.

La mayoría de los catalizadores empleados en la industria química contienen dos o más fases, normalmente la fase activa constituye un porcentaje menor al 20% en peso. La masa que tiene contacto con los efluentes a reaccionar esta constituida esencialmente de una fase activa, un promotor y el soporte [2,3]. De estas fases, la fase activa es la que estrictamente debe estar presente para que se lleve a cabo la catálisis. El promotor es una sustancia cuya función es incrementar la actividad de la fase activa, este es agregado en pequeñas cantidades y su presencia no es una condición necesaria. El soporte es empleado como medida para que el material catalíticamente activo aumente su eficiencia. Cuando se inició la utilización de soportes en catálisis, se suponía que el soporte era inerte hacia la reacción, sin embargo actualmente se sabe que una gran cantidad de soportes, que se creían inertes, juegan un rol importante en el catalizador (por ejemplo las

propiedades catalíticas del cobalto, molibdeno y níquel son mejoradas cuando están soportados en alumina). Incluso, en casos como el de la γ -alúmina, esta es un catalizador por sí sola para la deshidratación de alcoholes [4].

2.2. Características de un catalizador.

Un buen catalizador debe cumplir con determinadas características entre las más importantes se encuentran [1,2,3]:

- **Actividad.**

Se puede definir como la capacidad para generar en un tiempo "adecuado" una cantidad comercialmente importante de productos.

- **Selectividad.**

Busca favorecer el rendimiento de una determinada especie química entre el conjunto de productos generados por la reacción, reduciendo la formación de especies secundarias no deseables en la misma reacción (lo cual puede ocasionar la formación de coque) e incluso inhibiendo las posibles reacciones paralelas.

- **Estabilidad.**

La estabilidad es la vida útil del catalizador, las cualidades de actividad, selectividad y estabilidad de un catalizador deben ser conservadas por buen tiempo para que el empleo de estos sea

económicamente atractivo. La pérdida de estabilidad se debe en particular a:

- a) Envejecimiento: se origina por la disminución de la porosidad y área específica, como resultado de la recristalización o fusión mutua.
- b) Ensuciamiento (fouling): debida al depósito de sustancias ajenas a la reacción, en particular coque.
- c) Envenenamiento: provocado por la adsorción continua de sustancias extrañas, las cuales están presentes como impurezas en los reactivos bloqueando los centros activos del catalizador.

- Acidez.

La acidez de un catalizador esta directamente relaciona con la fase activa a impregnar, generalmente óxidos. La acidez de diferentes óxidos (por ejemplo SiO_2 , Al_2O_3 , MgO y otros) es atribuida a las características ácido-base de su superficie. La acidez puede ser del tipo Bronsted, cuya característica es la entrega de protones a las especies reaccionantes. La acidez de tipo Lewis se basa en la aceptación de un par de electrones de las especies reaccionantes.

La disponibilidad de protones depende las condiciones de preparación y tratamiento previo de la fase activa (óxidos metálicos), esta disponibilidad hace suponer la existencia de grupos OH^- asociados al agua en los óxidos mencionados,. Como consecuencia el protón de los grupos OH^- es activo y puede ser traspasado a los reactivos.

La acidez de los catalizadores se mide por adsorción irreversible de bases de nitrógeno, como pirida y amoníaco, o por titulación con aminas en un solvente no acuoso, además existe una relación entre la cantidad de base adsorbida y el número de sitios ácidos de la superficie. Las especies adsorbidas son analizadas con espectrofotometría infrarroja para hacer una distinción entre los diferentes tipos de sitios.

Para el caso de las reacciones de hidrotratamiento, en general, una alta acidez en la superficie del catalizador, puede resultar en que la selectividad se desvíe hacia reacciones de desintegración, provocando la formación de coque y por lo tanto la desactivación temporal del catalizador.

2.3. Importancia de los Soportes Catalíticos.

Un soporte es utilizado para proporcionar a la masa activa las cualidades mecánicas requeridas: dureza, resistencia a la compresión o a la erosión, además de buen desempeño a altas temperaturas de operación, entre otras. La principal tarea de un soporte es proporcionar a la fase catalítica un armazón estructural que incremente el área superficial por unidad de peso, aún más debe incrementar la estabilidad de los cristales de la fase catalítica, manteniéndolos lo suficientemente separados para mitigar el envenenamiento. Los aspectos hasta este punto mencionados son de tipo físico, sin embargo existen efectos químicos que deben ser considerados. Por ejemplo, se ha observado que la energía de activación para la hidrogenación del

etano es mayor cuando se usa platino soportado en sílica que cuando es soportado en alúmina [5].

Los aspectos anteriores nos hace reflexionar acerca de la importancia de los soportes en catálisis, y como consecuencia lógica nos obliga estudiar y conocer perfectamente las propiedades de estos, como medida para prever el comportamiento del catalizador, ya soportado, en relación a la selectividad y rendimiento de la reacción en cuestión.

2.4. Propiedades físicas de los soportes catalíticos.

Para comprender mejor la importancia de las propiedades físicas de los soportes primeramente se necesita conocer la morfología de los soportes, propiedades esenciales del estado sólido que están relacionadas con la actividad catalítica [6].

El conocimiento de los parámetros morfológicos permite entender la evolución del catalizador durante el procedimiento de preparación y da una retroalimentación útil para modificar el método de preparación, y así obtener los resultados deseados.

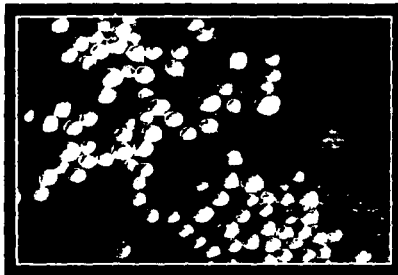
De igual forma, el conocimiento de los parámetros morfológicos es útil para comprender el comportamiento catalítico en el medio reaccionante.

La morfología consiste en la apariencia externa o forma, la estructura que define la naturaleza de las fases sólidas presentes, su organización y por último la textura.

• **Forma.**

Una masa de contacto esta formada casi siempre por gránulos, éstos poseen un diámetro promedio de varios milímetros cuando el catalizador se utiliza en lecho fijo y aproximadamente de 60 micrones cuando se utiliza en lecho fluidizado. Los granos pueden ser agrupados en dos tipos: los de forma regular, cristales y pellets, cuya forma y dimensiones han sido fijadas; y las de forma irregular constituidos por fragmentos y aglomeraciones.

En la industria de la transformación (química, petrolera, y petroquímica) la forma de los catalizadores es determinada, la mayoría de las veces, por la geometría del reactor, el tipo de operación y las condiciones de operación, de tal manera que un catalizador debe contribuir lo menos posible a la caída de presión, a los efectos de transporte (flujo de reactivos y productos), y a los efectos térmicos, por lo cual la estructura del catalizador depende del proceso donde sea aplicado, a continuación se ilustran las formas mas comunes de los catalizadores, así como de su aplicación más común [3].



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

FIGURA 2.1- Esferas: su aplicación se encuentra en la deshidrogenación y en la remoción de oxígeno.



FIGURA 2.2.- Gránulos: se utilizan comúnmente en la activación de carbono y la remoción de azufre entre otras.

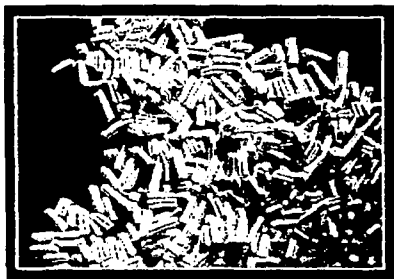


FIGURA 2.3.- Extruidos: son aplicados en los hidrotratamientos, conversión de azufre, normalmente son de cobalto y molibdeno.



FIGURA 2.4.- Extruidos: son comúnmente aplicados en la conversión de azufre, remoción de azufre y saturación de olefinas, y son de Níquel entre otros.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



FIGURA 2.5- Extruidos: se aplican para la deshidrogenación de etilbencenos e hidrodesulfuración.

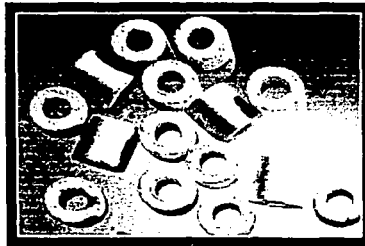


FIGURA 2.6.- Anillos Rasching: se aplican en la reformación secundaria y la reformación de hidrocarburos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- **Estructura.**

Mediante un estudio es posible determinar el número y la forma en que están organizadas las fases presentes en el catalizador, esto se determina por medio de Rayos-X y difracción de electrones [4].

Es importante distinguir entre fases de estructura homogénea y fases de estructura heterogénea. El primer grupo incluye cristales y sólidos amorfos. Por otro lado el segundo grupo incluye a aquellos sólidos que poseen alguno de estas tres defectos: vacantes, sustituciones e inclusiones [4].

Además existen casos intermedios. Un caso que es de gran interés en catálisis es el de fases que presentan una estructura con una organización muy pobre, en este grupo se encuentra un elevado número de cristales cuyo estado perfecto está más o menos perturbado pero sin presentar un desorden completo como es el caso del estado amorfo. Un estado externo de división y un alto grado de porosidad favorecen la desorganización parcial de las fases cristalinas [8].

- Textura.

En este aspecto se involucra todo lo concerniente a la presencia o ausencia de discontinuidades de composición entre los granos del sólido y la naturaleza, forma y dimensiones de cualquier discontinuidad presente.

Las discontinuidades en la textura son producidas por diferentes causas. Es necesario distinguir de inicio entre sólidos de textura compacta (polifases mezcladas, mosaicos de cristales, etc) y sólidos de textura lagunar, las texturas lagunares se caracterizan por una o más de las siguientes características: estructura en capas, estado en polvo (polvos finamente divididos), y la existencia de cavidades o poros en los granos (sólidos porosos) [4].

La textura principalmente se define por el área específica, que es la superficie por unidad de peso y la porosidad que a su vez se define por dos parámetros: el volumen de poro y una dimensión característica de los poros conocida como radio o diámetro medio de poros. A veces es necesario obtener una curva

de distribución de tamaño de poro, esto se origina cuando existe una diferencia notable entre las dimensiones de los poros [3,4].

- Porosidad.

El área superficial y el volumen de poro están íntimamente ligados a la porosidad del material. No se puede hablar de selectividad o actividad de un catalizador si no se determina primero el tamaño, forma y demás características de los poros existentes [4].

Los poros pueden tener una forma regular o, más común, irregular. La forma geométrica más parecida a la forma de los poros son: Cilindros (en algunos óxidos como la alumina y magnesia), ranuras (en carbones activados y arcillas) y huecos entre esferas sólidas conectadas (en silica y muchos sólidos obtenidos de geles), como se muestra en la figura 2.7 [4], en el caso de los cilindros su tamaño es igual al diámetro, pero en el caso de las ranuras, el tamaño es la distancia entre las paredes; sin duda estos son los modelos más ampliamente utilizados por ser fáciles de manejar.

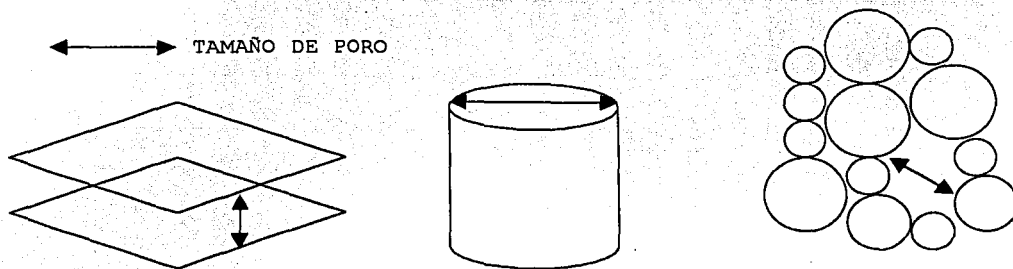
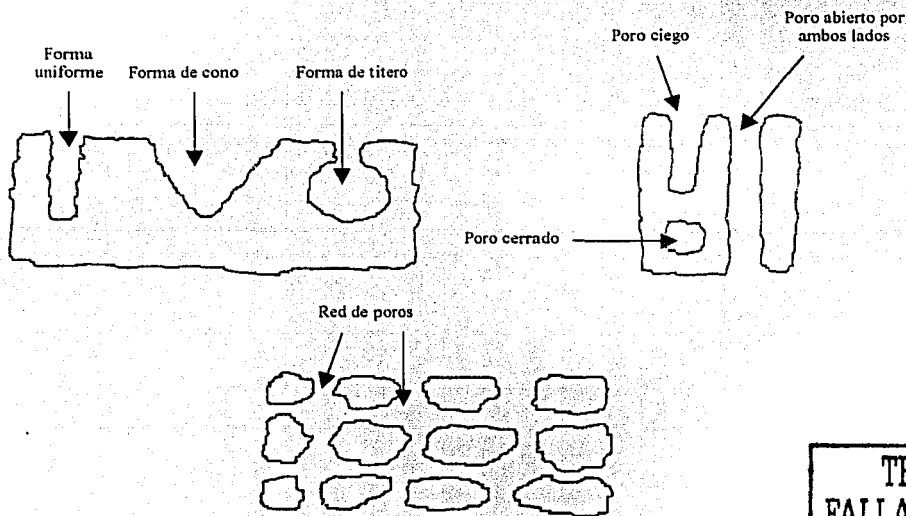


FIGURA 2.7.- Modelos Típicos de poros.

Estos modelos asumen que cada poro tiene un tamaño uniforme a lo largo de su estructura. Sin embargo, muy a menudo son de forma de "tintero" (el cuerpo del poro es más grande que la boca de este) o en forma de embudo (lo contrario al tintero); esta característica del poro es conocida como constricción, definida como la variación del área transversal del poro, lo cual repercute de manera importante en la difusión de las moléculas a los largo del poro, tanto los reactivos como los productos. Por otro lado, el soporte generalmente contiene poros de diferente tamaño, así que se debe considerar la distribución del tamaño de poro, el cual se obtiene del volumen y diámetro de poro.

Los poros pueden estar cerrados (sin acceso del exterior), ciegos (abiertos de un solo lado), o bien abiertos de ambos extremos. Cada poro puede estar aislado o, más frecuentemente, conectado a otros poros para formar una red porosa (Figura 2.8).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

FIGURA 2.8.- Tipos de Poros.

La forma irregular de los poros y su conexión provocan que la molécula tenga que recorrer una distancia mayor cuando pasan a través de un catalizador granular. La relación entre la distancia recorrida y el tamaño del granulo es llamado factor de tortuosidad [1,3,4].

Por un lado, considerando que el proceso catalítico toma lugar en la superficie del catalizador, se tiene que el área del catalizador afecta fuertemente la actividad catalítica. Pero por otra parte, para alcanzar la superficie, las moléculas reactivas deben cruzar el sistema poroso, al igual que los productos de la reacción, antes de salir del catalizador. El fenómeno de difusión en los poros del soporte depende del tamaño de poro (difusión voluminosa en los macroporos, difusión Knudsen en los mesoporos y difusión molecular en los microporos), de la distribución del tamaño de poro y lo homogéneo que sean los poros. Por ello el factor de constricción y tortuosidad son los dos factores más importantes para que exista buena difusión en el catalizador y que a su vez aumente el tiempo de vida útil del catalizador.

De acuerdo al desarrollo conceptual de Langmuir, Haugen y Watson, las reacciones que se llevan a cabo en la superficie de catalizadores sólidos, pueden ser analizadas por medio de una serie de procesos físicos y químicos, los cuales se encuentran resumidos a continuación:

1. Difusión de los reactivos desde el seno del fluido hacia la superficie del catalizador.
2. Difusión de los reactivos a través de los poros del catalizador.

3. Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.
4. Difusión de los productos desde la superficie del catalizador hacia el seno del fluido.
5. Adsorción de reactivos sobre la superficie del catalizador.
6. Las especies químicas adsorbidas en la superficie del catalizador, a la larga sufren transformaciones químicas.
7. Desorción de productos.

A temperaturas muy elevadas las primeras cuatro etapas (relacionas con procesos físicos y las restantes asociadas con procesos químicos) pueden llegar a ser la etapa controlante del sistema.

También los fenómenos de desactivación son altamente afectados por la constricción y la tortuosidad del soporte, ya que si no se presenta una buena difusión en la red porosa del catalizador, aumentará el depósito de hidrocarburos que bloquean las entradas de los microporos y mesoporos [1,5].

Se puede concluir que las características morfológicas de mayor interés son el área superficial, el volumen de poro, el diámetro y la distribución del tamaño de poro. Como consecuencia los métodos de caracterización de dichas propiedades se torna de gran importancia; en el capítulo 4 los métodos empleados para su caracterización serán descritos.

2.6. Bibliografía.

- [1] Fogler, H.S (1992). Elements of Chemical Reaction Engineering (p.p. 241-247). Prince Hall PTR. Second Edition. USA.
- [2] Manual del Ingeniero Químico, Tomo II (p.p. 4-41). Robert H. Perry, Don W. Green. (Eds). McGraw-Hill. México.
- [3] Principles of Catalyst Development. Richardson, J.T. Plenum Press, New York, 1989.
- [4] Leofanti, G., M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. Catalysis Today. 41(1998)207.
- [5] Corma, A. Chemical Reviews. 97(1997)2373.
- [6] Characterization of Porous Solids II. Rodriguez-Reinoso, F., J. Roquerol, K.S.W. Sing K.K. Unger (Eds). Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [7] Characterization of Porous Solids III. Roquerol, J., Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing K.K. Unger (Eds). Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [8] Zanella Specia, R. Síntesis y caracterización de Titania dopada con Ce para su uso como soporte en catalizadores para HDS. Tesis de Maestría. UNAM, México.

CAPÍTULO 3.
DESCRIPCIÓN DE LOS
MATERIALES MESOPOROSOS.

3. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS.

3.1. Materiales Porosos.

Como se explico con anterioridad, la porosidad es una propiedad de los catalizadores sumamente importante, ya que su influye directamente sobre la actividad catalítica y el tiempo de vida útil de un catalizador. Para la hidrodesulfuración se utilizan catalizadores heterogéneos, sólidos porosos. A continuación se enlistan algunas razones por las que se obtiene un sólido poroso.

1. La precipitación de una solución origina partículas precursoras que aglomeran y forman una estructura porosa.
2. La cristalización hidrotérmica produce compuestos microporosos cristalinos, donde el arreglo peculiar de las "unidades constructoras" generan cavidades cristalinas de tamaño molecular.
3. La eliminación de los materiales volátiles durante los tratamientos térmicos (quemado, vaporización) producen cavidades como resultado del reacomodo del sólido así como de la salida de los materiales removidos.
4. La disolución selectiva de algunos componentes puede producir los poros.

Por otro lado, para obtener un catalizador con la forma adecuada para los reactores industriales existen diferentes procedimientos de formación (Tableting, extrusion, spray, drying), esto da origen a agregados estables que contienen una estructura porosa correspondiente a huecos interpartícula.

De tal manera, un catalizador contiene uno o más grupos de poros, cuyo tamaño y volumen dependen del método de preparación.

Los materiales porosos están agrupados en 3 clases, en base a la definición aceptada por "International Union of Pure and Applied Chemistry" (IUPAC), basado en el diámetro de poro (d):

1. Microporos (tamaño < 20 Angstrom), ultramicroporos (tamaño < 0.7 Angstrom).
2. Mesoporos (20 Angstrom < tamaño < 500 Angstrom).
3. Macroporos (tamaño > 500 Angstrom).

Los sólidos porosos tienen un área superficial interna mucho mayor que a la externa, debido a la contribución de las paredes del poro. Los catalizadores más comunes tiene un área específica entre 1-100 m²/g, mientras que su área superficial externa esta en el rango de 0.01-10 m²/g. Por ello es evidente que las características de los poros en catálisis tienen una influencia elevada, como consecuencia se debe prestar gran atención a su morfología.

Como se explicó con anterioridad, el estudio de los soportes catalíticos se ha tornado en un punto medular en los avances de los procesos catalíticos; a continuación se describen los materiales de mayor uso en la industria (como alumina, titanía y zeolitas), por otra parte se describen materiales mesoporosos, obtenidos a partir de microporosos y los sintetizados de forma directa, estos últimos son los de mayor interés en la actualidad, dadas sus características tan favorables.

3.2 Mesoporosos a partir de Microporosos.

3.2.1 Zeolitas.

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos, este material ha tenido gran éxito como catalizador para la refinación del petróleo crudo, en la petroquímica y en la producción de compuestos orgánicos especiales, particularmente cuando se trata con moléculas que tienen diámetros menores a 10 Angstrom. Las razones por las que las zeolitas han tenido éxito en catálisis esta relacionado con las siguientes características del material [1]:

1. Tienen una gran área superficial y capacidad de adsorción.
2. Las propiedades de adsorción de la zeolitas pueden ser controladas, y pueden ser variadas de materiales hidrofóbicos a materiales hidrofílicos.
3. Sus sitios activos, sus sitios ácidos, pueden ser generados en armaduras, su resistencia y concentración pueden ser ajustadas para una aplicación particular.
4. Los tamaños de sus canales y poros están en el rango típico para muchas moléculas de interés (5-12 Angstrom).
5. Cuentan con fuertes campos eléctricos en los poros y junto con confinamiento electrónico de las moléculas huéspedes, son la causa para la preactivación de los reactivos.
6. Su intrincada estructura de canal, permite a las zeolitas presentar diferentes formas de selectividad, por ejemplo: producto, reactivo y estado de transición, el cual puede ser usado para dirigir una reacción catalítica dada hacia el producto deseado, evitando reacciones laterales no deseadas.
7. Las zeolitas son alternativas muy atractivas pero son al final dependientes de la estabilidad térmica e hidrotérmica.

Pueden ser activadas para producir materiales muy estables, no tan sólo resistentes al calor y al vapor, sino también al ataque químico.

No obstante estas propiedades catalíticas ideales de las zeolitas, existen restricciones para procesar moléculas grandes relacionadas al tamaño de poro. En este caso una solución inteligente para superar tal limitante sería mantener la estructura de los poros, la cual es la responsable de los beneficios descritos anteriormente, pero incrementar su diámetro para llevarlas a la región de los materiales mesoporosos. La estrategia utilizada para realizar esto, se basa en el hecho de que la mayoría de las plantillas orgánicas usadas para sintetizar las zeolitas son afectadas por la química del gel y actúa como relleno de los huecos, en el crecimiento de los poros del sólido. Consecuentemente se han realizado investigaciones, empleando plantillas orgánicas más largas, las cuales, como se esperaba, no resultaron en huecos más grandes en el material sintetizado.

Sin embargo, cuando las zeolitas y zeotipos con los diámetros más largos conocidos son considerados en el contexto de su posible uso como catalizadores, se puede decir lo siguiente [1]: caxxenita, la cual es un mineral natural con un sistema de poros de 15 Armstrong, es térmicamente inestable y por ello no puede ser usado como catalizador. Cloverita, a pesar de que esta estructura tiene poros grandes, la difusión de moléculas grandes esta restringida, ya que la forma inusual de apertura de poro, estos son alteradas debido a la aparición de grupos hidróxilos. También en VIP-5, apilamiento desordenado o

deformación de algunos de los 18-miembros del anillo durante la deshidratación resulta en el decremento del tamaño de poro de 12 a 8 Angstrom. En el caso de la nueva zeolita UTD-1, el hecho de que tenga que ser sintetizado con el complejo organometálico Co, provoca que después tenga que ser destruido, además de que se debe realizar un lavado ácido debido al Co remanente, esto genera interrogantes fuertes concernientes a lo práctico que sería su uso.

En el caso de las zeolitas Y y CSZ-1, se ha demostrado [2,3,4] que durante la dealuminación con vapor, se formaron mesoporosos de tamaño diverso, en el rango de 100-200 Angstrom. Cuando un gran número de defectos son encontrados en un área pequeña, se puede llevar a la coalescencia de los mesoporosos, a la formación de canales y grietas en los cristales de la zeolita tal y como se ejemplifica en la figura 3.1.

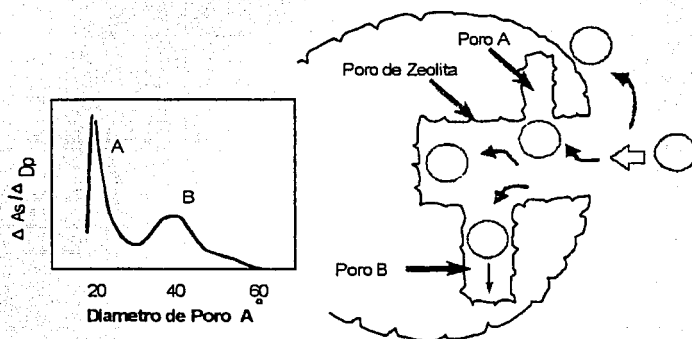


FIGURA 3.1.- Representación esquemática de los mesoporos formados en las zeolitas

La presencia de mesoporosos en los cristales de una zeolita dada, debe incrementar el fácil acceso de moléculas grandes a las aberturas externas de los poros; en otras palabras, la presencia de mesoporos en los cristales de zeolitas sería

equivalente a incrementar la superficie externa de la zeolita haciendo un mayor número de poros accesibles para los reactivos. El efecto positivo de la combinación de regiones de micro y mesoporos en los cristales de zeolitas fue observada por la comparación de la actividad del craking de dos series de zeolitas-Y , una dealuminada con SiCl_4 y otra con vapor [5]. La dealuminación con SiCl_4 generó poca porosidad (0.022 ml/g) y conservó la mayoría de la microporosidad de la zeolita. Por otro lado la dealuminación con vapor produjo mayor cantidad de área mesoporosa en el material (0.06 ml/g), mientras algunas áreas microporosas fueron destruidas. Cuando la actividad catalítica de las dos serie ejemplificadas fue comparada para fraccionar (craking) una molécula pequeña (n-heptano) la cual puede penetrar fácilmente a través de los poros de la zeolita Y, se encontró que el caso dealuminado con SiCl_4 , los cuales tienen mayor microporosidad, fueron más activos que aquellos que fueron dealuminados con vapor. Sin embargo, cuando las series de zeolita Y dealuminadas fueron usadas para cracking del gasóleo de vacío, conteniendo moléculas muy grandes para penetrar en sistema microporoso, el caso de la zeolita dealuminada con vapor, la cual contiene una gran región de mesoporosidad, resultó en una conversión más alta.

Desafortunadamente, en procesos donde la regeneración del catalizador ocurre a temperaturas altas, la mesoporosidad del catalizador cambia durante la regeneración y en casos tales como el FCC, esto ocurre de una manera incontrolable. Entonces parece que un procedimiento involucrando la formación de un sistema mesoporoso secundario vaporizando el sólido microporoso puede

solamente ser adecuado para algunos casos especiales y por ello, deben ser exploradas soluciones más generales.

3.2.2 Materiales Pilareados.

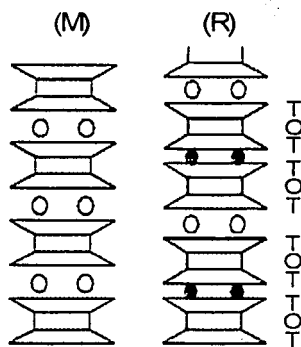
Debido a las dificultades para sintetizar zeolitas que tengan un adecuado tamaño de poro y canal extralargo, un grupo de materiales de poro ultralargo consistente de estructuras recubiertas, con pilares en región interlamina, han sido sintetizadas, las llamadas estructuras recubiertas pilareadas (PLS) [6,7,8]. Típicamente los compuestos recubiertos utilizan esmectitas, metal (Zr, Ti, etc.) fosfatos, hidróxido doble, sílica y óxidos metálicos. Si la PLS fuera utilizada como tamice molecular, deberá tener las siguientes características:

1. Espaciamiento uniforme entre los pilares.
2. Altura congruente de la galería, con respecto al espaciamiento entre los pilares.
4. Rigidez entre las diferentes fases de recubrimientos.

Las esmectitas probablemente son las que mejor cumplen con estos requisitos. La familia de minerales conocidas como esmectitas incluye beidelitas, hectoritas, fluorhectoritas, saponitas, sauconitas, montmorillonita y nontronitas. Las esmectitas pueden ser descritas en la base de recubrimientos que contienen un par de láminas de sílica emparedando un recubrimiento de Al o Mg octahédrico (2:1 arcillas pilareadas).

En la figura 3.2 [9] la secuencia de capas T-O-T (T = tetraédrica, O = octaédrica) es representada por trapezoides y rectángulos; mientras las cargas intercambiables y las no

intercambiables son representadas por círculos sin relleno y con relleno, respectivamente.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

FIGURA 3.2.- Representación Esquemática de Monmorillonita(M) y Rectorita(R).

Berrer y McClead [6] prepararon materiales pilareados por intercambio de cationes de tierras de alkali y alcalinas en una arcilla montmorillonita para compuestos cuaternarios de amonio. Sin embargo, el material resultante fue térmicamente inestable y por ello, no tuvieron uso práctico para catálisis. Un importante avance cualitativo fue encontrado debido al uso de cationes de oxihidroxialuminio como agentes para pilarear. El procedimiento general para preparar estas arcillas consiste en intercambiar cationes en la posición interlaminar [10], por ejemplo Na^+ , K^+ y Ca^{2+} , con grandes cationes inorgánicos OH^- . Estas especies OH^- son cationes de hidroxil metal polimericos u oligoméricos formado por la hidrólisis de sales metálicas de Al, Zr, Ga, Cr, Si, Ti, Fe y mezclas de ellos. Cuando las muestras son sometidas a un cuidadoso tratamiento térmico ocurre deshidratación y deshidroxilación, formando grupos de óxidos metálicos estables, los cuales sirven para separar los recubrimientos, creando dos niveles con una abertura, la cual, si es apropiadamente

preparada puede ser mayor a 10 Angstrom. La elección correcta de la intercalación de compuestos, el procedimiento de pilareado y activación, no es solo para cimentar apropiadamente los recubrimientos y es por ello que proveen una alta estabilidad térmica y mecánica, además de la generación de sitios activos para su uso en catálisis. Se debe tener cuidado para evitar el sobrellenado (overfilling) del recubrimiento o introducir pocos pilares puesto que se genera una estructura inestable o noporosa. La distribución ideal es que la altura de los pilares sea del mismo orden que la separación lateral entre pilares, resultando en un producto con una distribución uniforme de tamaño de poro. Con ello, las PLS resultantes tienen por lo menos 50% de poros menores a 30 Angstrom (intercapa) en su área superficial, y el resto mesoporos mayores a 30 Angstrom. Esta puede presentarse debido a que las pilas del recubrimiento no estén paralelas o que las capas no sean de longitud uniforme y también por el desorden en el escalonamiento [1].

En la actualidad existen un gran número de reacciones que deben ser catalizadas por sitios ácidos, y su importancia ha sobrepasado el interés en el fundamento químico. Se puede decir que los ácidos sólidos son los catalizadores sólidos más importantes utilizados actualmente, cuando se considera el total utilizado y el impacto económico. Las propiedades catalíticas de un catalizador ácido dado, serán determinadas por el número, tipo y fuerza de los sitios ácidos presentes. Por ello es primordial saber que tipo de sitios ácidos se necesitan, Bronsted o Lewis, y cual es la fuerza ácida requerida para activar la molécula reactiva, así como su distribución a lo largo del material [2].

Teóricamente la difusión en arcillas pilareadas ha sido estudiada por un simulador dinámico molecular [12,13]. Se ha estudiado la difusión de moléculas de tamaño finito en modelos de arcillas pilareadas y se encontró que la propia difusividad (D) es una función monótona de la temperatura. El agrupamiento de los pilares tiene un gran efecto en la difusividad de las moléculas, y aún más, la difusividad se incrementa "monotonamente" como se incrementa la porosidad.

Es evidente que en el caso de los materiales pilareados los procedimientos de preparación son un factor determinante, controlando la densidad y la distribución de los pilares, esto impacta claramente la difusividad de los reactivos en las galerías formadas, y consecuentemente en la adsorción y la reactividad. En principio, uno puede esperar que solo moléculas con un diámetro menor que a la distancia existente entre capas podrían ser absorbidas y consecuentemente reaccionar, esto no está muy lejos de la realidad. Sin embargo, se ha visto que la difusión y la adsorción no solamente son limitadas por la distancia de intercapas sino también por la distancia lateral entre los pilares, es decir por la densidad de pilares.

En la mayoría de los casos solo se consideran como potencial catalítico las superficies contenidas dentro de las galerías, sin embargo, esto no es lo único que se puede utilizar, principalmente cuando se trata de moléculas grandes. Si uno es capaz de realizar una agregación adecuada entre las PLS, se pueden formar mesoporos y macroporos, lo cual podría permitir la adsorción de moléculas grandes.

En base a las investigaciones [14,15,16], se ha encontrado que las arcillas pilareadas ácidas activadas (PAACs) normalmente incorporan menos Al a su superficie que las PLS convencionales, provocando una mayor mesoporosidad y a su vez menos microporosidad. El volumen total de poro de las PAACs es mayor y el área superficial se incrementa consistentemente con la relación ácido/arcilla hasta un máximo antes de decrecer. Además de ser incrementada la superficie ácida, se generó un incremento en el número de sitios ácidos tanto Bronsted como Lewis, esto ocurre cuando las arcillas pilareadas son tratadas con iones sulfato o fosfato.

Es justo decir que las investigaciones, en especial las académicas, a veces olvidan que los logros técnicos no son suficientes, si no van acompañados de una viabilidad económica del proceso. Con el objeto de conseguir esto, se deben tener en cuenta tres criterios: (1) Usar todo el material de la arcilla y preferiblemente una arcilla que requiera un pretratamiento mínimo. (2) Pilarear el molde Ca o Ca-Na no el molde Na, para evitar la necesidad de un pre-intercambio. (3) Usar una arcilla-polímero con una concentración de sólidos >15%, que pueda ser económica y efectivamente secada para dar una buena distribución de tamaño de partícula (40-200 μ m).

Actualmente es posible preparar estos materiales pilareados con diferentes distancias entre las capas y con diferentes composiciones de capas y pilares [2]. Estos materiales son de gran interés en química "HOST-GUEST" (anfitrión-huésped). Más específicamente, son de interés en la catálisis ácida y redox. Se necesita trabajar más para producir materiales que contengan

sitios Bronsted en los pilares. Finalmente, serán de gran interés los nuevos materiales pilareados en los que las capas cuenten con una red microporosa bien definida. No solamente combinarán tres porosidades bien definidas, en el rango de 30-60 Angstrom (mesoporos formados por el ordenamiento de las capas), y 12 Angstrom (correspondientes a las galerías entre los pilares), y 4-7 Angstrom (poros en la capa potencialmente microporosa), aunque también incrementarán la estabilidad de los materiales.

Entonces, debe ser remarcado que si una PLS será utilizada en reacciones catalizadas por sitios Bronsted, debe ser limitada a aquellas reacciones que no requieren de altas temperaturas de calcinación o de regeneración del catalizador [2]. Si se van a utilizar con temperaturas de calcinación más altas se debe tomar en cuenta que las PLS solo presentarán sitios ácidos de Lewis, excepto por la acidez de Bronsted asociada con las capas de arcillas o la fracción que puede ser regenerada en pilares por rehidroxilación de sitios de Lewis.

3.3. Mesoporosos de Forma Directa.

3.3.1. Silicas-Aluminas.

Hasta ahora se ha descrito como es posible llegar a materiales mesoporosos, a partir de materiales microporosos. Sin embargo, hay otro camino para producir materiales mesoporosos con una distribución mas estrecha de tamaño de poro, con técnicas de preparación parecidas a las técnicas clásicas de sílice o sílice-aluminas. Han sido preparadas silica-aluminas, las cuales tienen propiedades catalíticas similares a las

zeolitas pero sin las restricciones de los poros de las zeolitas. Estas han sido sintetizadas por hidrólisis de organosilaneas en la presencia de sales de aluminio [2], seguido por la introducción de un paso de la técnica estándar del Cogelaluminato [2], y finalmente coagulación de la silica e hydrosol (Solución coloidal en agua) de la alumina en presencia de potasio [2].

Recientemente se pensaba que el tamaño de poro de la silical-alúmina amorfo podía ser controlado preparándolas exclusivamente en presencia de cationes de tetralkilamonio, así al variar su tamaño, debía cambiar el tamaño de poro [17]. Este tipo de síntesis también debía direccionar la alúmina para ser Al^{IV} y para una separación Al-Al, la cual sería controlada por el tamaño del catión de organoamonio. Típicamente fueron utilizados como catión de organoamonio el tetrametil-, tetraetil-, tetrapropil- y el tetrabutilamonio.

Después de analizar los diferentes cationes se encontró que cuando son usados solo cationes de tetraalkilamonio, el tamaño promedio de poro obtenido esta relacionado inversamente al tamaño de los cationes utilizados. Los poros se encuentran en la región de mesoporosos y se obtiene una distribución altamente regular, con un área superficial total por arriba de $500m^2/g$. en contraste cuando fueron utilizados cationes de Na^+/NH_4^+ , se observa un tamaño de poro muy amplio.

Estas muestras fueron adecuadas, para ser utilizadas como catalizadores ácidos, para procesar moléculas grandes. Cuando fueron calcinadas fungieron como catalizadores activos y

selectivos de "cracking" del gasóleo, con una actividad mayor que de la clásica sílica-alumina, mostrando el beneficio del poro estrecho y una distribución regular del tamaño de poro. Desafortunadamente, cuando las muestras fueron vaporizadas a 750°C en la presencia de 100% de vapor, la mayoría de los poros se colapsaron y su actividad decreció fuertemente.

Recientemente, fue analizada la preparación de sílice-alumina con una distribución muy estrecha de tamaño de poro, con un precursor ZSM-5, utilizando tetrapropilamonio como plantilla en la ausencia de iones alcalinos [2]. La relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de las muestras producidas fue mayor que cualquiera de las muestras preparadas antes ($80 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 600$), con lo que se obtuvo una distribución de tamaño de poro muy estrecha y las muestras calcinadas fueron ácidas, además tuvieron áreas superficiales muy altas ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$).

Si se desea el beneficio catalítico de las sílicas-aluminas con una estrecha distribución de tamaño de poro, se tiene que ver un proceso que requiera reacciones no muy severas o condiciones de regeneración moderadas. Se obtuvieron resultados muy promisorios cuando fueron usados como catalizadores de oligomerización, hidroisomerización e "hidrocracking", mostrando los beneficios catalíticos de producir materiales mesoporosos con una estrecha distribución de tamaño de poro.

3.3.2. Material M41S.

Es una realidad que uno de los descubrimientos más importantes en el campo de la síntesis de materiales en los últimos años es la formación de silicatos mesoporosos y tamices moleculares de aluminosilicatos con plantillas de cristales líquidos. Esta familia de materiales, generalmente llamados M41S tienen canales grandes de 15 a 100 Angstrom ordenados en hexágonos (MCM-41), cubos (MCM-48) y lámina (MCM-50), en esencia, por ello poseen tanto arreglos de gran extensión como áreas superficiales por arriba de $700\text{m}^2/\text{g}$ [2,18].

No hay duda que la síntesis de estos materiales abre nuevas posibilidades para preparar catalizadores con poros uniformes en la región de mesoporosos, lo cual debe permitir una presencia importante de moléculas relativamente grandes en el petróleo crudo y en la producción de químicos.

El MCM-41 fue descubierto recientemente por investigadores de Mobil [2,18,19,20]. El MCM-41 es un sistema con un arreglo hexagonal de poros con paredes amorfas. Básicamente son sólidos hechos de SiO_4 tetraédrico en el cual el aluminio u otro metal substituyen a algunos de los átomos de Si, pueden ser preparados por un mecanismo de moldeado de "cristal líquido", donde moléculas surfactantes actúan como plantilla. Fueron agregados surfactantes tales como $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NOH}/\text{Cl}$ en solución al silicato de sodio en solución ácida, para formar un gel el cual es mezclado con agua y calentado a 100°C por 144hrs. Por supuesto que para preparar aluminosilicato MCM-41 se debe agregar una fuente de Al a la solución de $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NOH}/\text{Cl}$. Mientras es mezclada la solución resultante se añade sílica ultrasil,

solución de silicato de tetrametilamonio y solución de hidróxido de tetrametilamonio. Posteriormente la mezcla es calentada en un mezclador autoclave a 100°C por 24hrs. Las condiciones aquí reportadas son solo ejemplos particulares, a partir de los cuales los materiales M41S pueden ser sintetizados, aunque la silica y el aluminio pueden ser obtenidos de diversas fuentes, por otro lado se puede variar la relación surfactante-silicón en un amplio rango de tiempo/temperatura.

Beck et al [21] propusieron un mecanismo "Liquid Crystal Templating" (LCT). Ellos proponen que la estructura esta definida por la organización de las moléculas surfactantes en los cristales líquidos los cuales sirven como modelos para la formación de la estructura MCM-41. En otras palabras el primer paso debería ser la formación de una barra micelar alrededor de la micela surfactante, la cual en un segundo paso produciría un arreglo hexagonal de barras, seguida de la incorporación de un arreglo inorgánico (silica, silica-alumina) alrededor de las estructuras en forma de barras, como se ilustra en la figura 3.3.

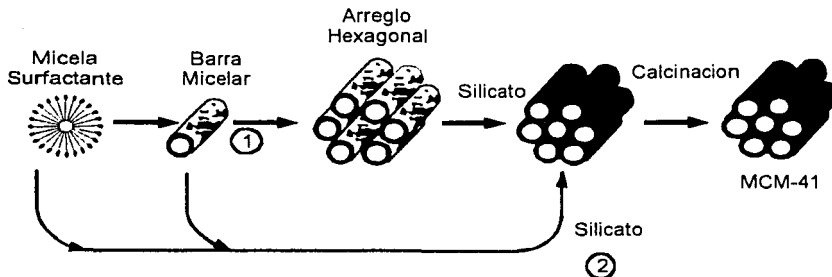


FIGURA 3.3. Posibles caminos para la formación de MCM-41: (1) inicio con cristal líquido y (2) inicio con anión silicato

Sin embargo, considerando que las estructuras de cristal líquido formadas en soluciones surfactantes son altamente sensitivas a todas las características de la solución, los autores [21] contemplan la posibilidad que la adición del silicato resulta en el ordenamiento de las subsecuentes micelas del surfactante envueltas con silicato. En un estudio más reciente, los autores llevaron a cabo la síntesis del MCM-41 usando surfactantes con diferentes cadenas, desde C_6 a C_{16} , y trabajando a diferentes temperaturas de síntesis. Encontraron que solamente en los casos donde el surfactante y las condiciones de síntesis permitan la formación, perfectamente definida, de estructuras cristalinas líquidas de forma hexagonal, entonces la síntesis habrá sido exitosa. Entonces se concluye que los materiales M41S son formados por medio de mecanismos en los que la agregación de moléculas catiónicas surfactantes en combinación con especies de silicatos aniónicos, forman una estructura supramolecular.

Davis et al [18,22] llevaron a cabo "in situ" una espectroscopia NMR, concluyeron que la fase cristalina líquida no se presenta en la síntesis durante la formación del MCM-41, y consecuentemente, esta fase no pudo ser el agente estructural directo del material mesoporoso de acuerdo con el mecanismo ya propuesto. De esta manera, las micelas en forma de barras ordenadas aleatoriamente interactuaron con especies de silicatos para producir dos o tres monocapas de sílica alrededor de la superficie externa de las micelas. Subsecuentemente, estas especies compuestas forman espontáneamente el arreglo ordenado de gran tamaño característica principal de la MCM-41 (Figura 3.4). Si uno trata de remover el surfactante por calcinación,

solo en el caso cuando es exitosa y hay un orden extenso, por ejemplo tiempo de síntesis corto, el material no es estable, como una consecuencia del gran número de especies de silicato no condensadas. Para tiempos de síntesis mayores y/o temperaturas mayores, se incrementa la cantidad de "silanols" condensados dando como resultado materiales estables.

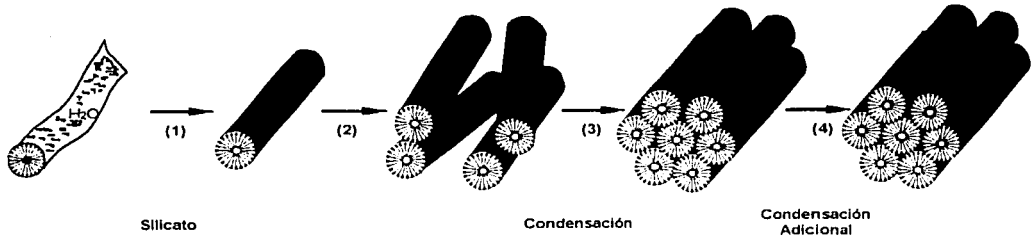


FIGURA 3.4.- Mecanismo para la formación del MCM-41.

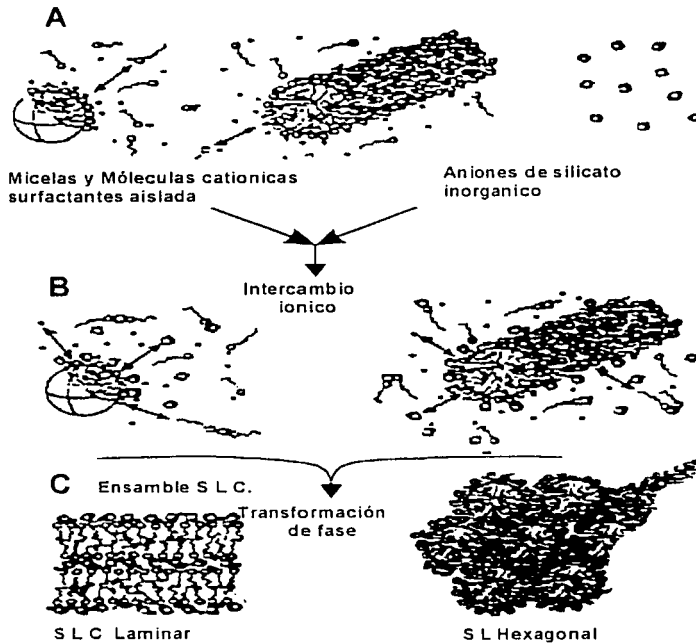


FIGURA.- 3.5.- Diagrama esquemático de la organización de las mesofases silicato-surfactante.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la figura 3.5 se muestra el trabajo realizado por Stucky y colaboradores [2], en dicho trabajo se ha desarrollado un modelo que hace uso de la organización cooperativa de especies moleculares orgánicas e inorgánicas entre arreglos estructurados dimensionalmente. Dividiendo el proceso global en tres pasos de reacciones: unión multidentada de los oligómeros de silicato al surfactante catiónico, preferencial polimerización del silicato en la región interfacial y la igualdad de cargas entre el surfactante y el silicato.

Aún más en este modelo, la estructura y las propiedades de un sistema particular no fueron determinadas por los arreglos orgánicos que tienen un orden largo preorganizado, sino por la interacción dinámica entre los poros iónicos inorgánicos y especies orgánicas, así que diferentes fases finalmente pueden ser obtenidas debido a una pequeña variación de parámetros controlables de síntesis, incluyendo la composición y la temperatura de la mezcla. Esto fue probado, examinando las estructuras en sus formas finales y en varias etapas durante su síntesis, por medio de "Small Angle Neutron Scattering" (SANS). La contrastante dispersión del medio acuoso usado en la síntesis fue variando para mejorar o disminuir la dispersión asociada con las fases del precursor orgánico e inorgánico, obteniendo así, una prueba de como las estructuras existentes cambiaron durante la síntesis de la reacción. Los resultados del SANS verificaron que la nucleación y las transiciones de fases no son direccionadas por un arreglo micelar preensamblado imitando la estructura porosa hexagonal final. Conclusiones similares han sido mejoradas por Calabro et al llevando a cabo un estudio "in situ" ATR/FTIR de la síntesis del silicato mesoporoso tipo M41S.

Siguiendo este mecanismo, el criterio para igualar la densidad al surfactante inorgánico es gobernado por el proceso de ensamblaje, y consecuentemente, el tipo final de la estructura generada [2,18]. Esto puede ser el primer paso para una buena metodología de preparación, debido a una complementación electrostática por los iones inorgánicos en solución de los grupos surfactantes existentes, y cuando estas cargas tienen el mismo signo, hay cantidades importantes de iones inorgánicos. Estos autores han presentado 4 caminos para la síntesis de los arreglos bifásicos surfactante-mesoestructura orgánica, los cuales son ilustrados en la siguiente figura.

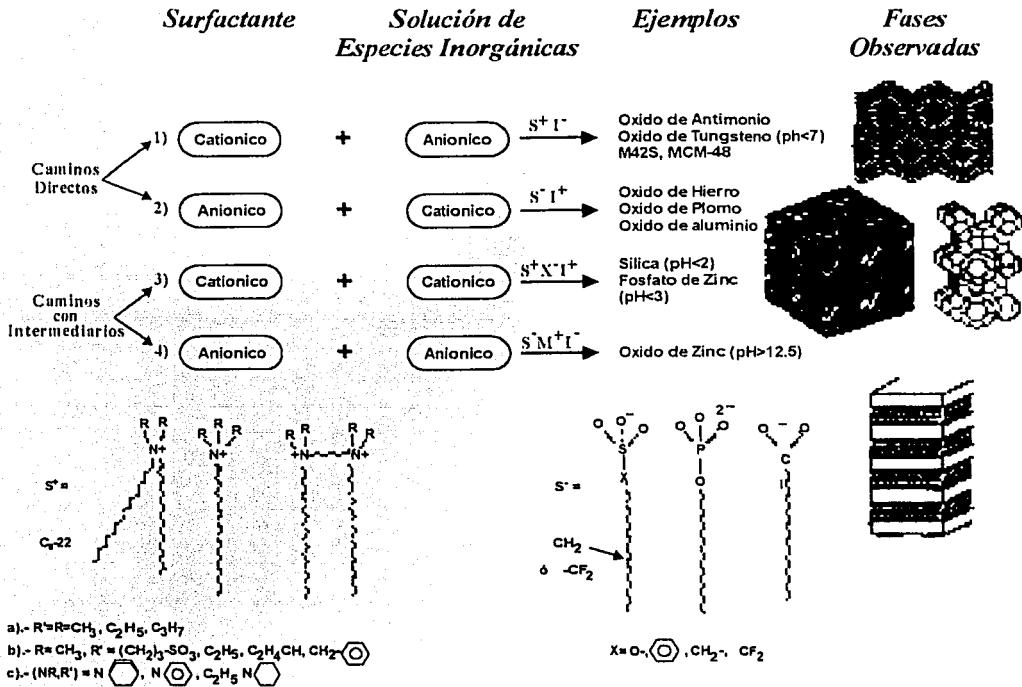


FIGURA 3.6.- Esquema general para la reacción de "autoensamblaje" de diferentes surfactantes y especies inorgánicas.

Recientes trabajos [2] en la síntesis de silicatos mesoporosos se han enfocado en la optimización de la síntesis, decreciendo la temperatura y el tiempo de síntesis, además de controlar el tamaño del cristal y las dimensiones del poro. De esta forma, fue realizada la síntesis del MCM-41 a temperatura ambiente (25°C) en medio alcalino, pero los grupos de sílica del material fueron pobremente condensados, y el producto resultante, térmicamente, fue mucho menos estable en comparación con los obtenidos a temperaturas mayores. Otros estudios se han desarrollado preparando pruebas de MCM-41 estables a temperatura ambiente. En este caso, debe haberse llevado a cabo algo de condensación de silanol durante su síntesis, mientras una polimerización debe ocurrir durante el secado y la calcinación de la muestra.

El control del tamaño del cristal puede ser de gran importancia cuando moléculas mesoporosas con canales unidireccionales, tal como el MCM-41, serán utilizados en procesos catalíticos [2,18]. En principio y si existieran limitaciones difusionales se debe reducir, tanto como sea posible, la longitud de los poros, esto es logrado sintéticamente, decreciendo el tamaño del cristal del producto.

Desde el punto de vista de la aplicación catalítica, sería interesante no solo tener longitudes de poros cortas sino, si es posible, tenerlas comunicadas a través de una red de poros tridimensional, en vez del sistema de poro unidireccional del MCM-41. Recientemente se ha mostrado que es posible obtener sílica mesoporosa con una red tridimensional desordenada de canales, con diámetros uniformes. Se expone que el sistema

ramificado totalmente desordenado similar a un fractal de 3-dimensiones con canales uniformes realmente anchos, distingue el presente material con respecto al MCM-41 ordenado, este material es llamado KIT-1 [2].

Se ha analizado la importancia de la adsorción y difusión de reactivos y productos en catalizadores micro y mesoporosos en la actividad y deterioro de estos, especialmente cuando se trabaja en fase líquida, en la actualidad esto esta siendo de suma importancia en el campo de los químicos con alta pureza. Entonces es de subrayar que no han sido reportados estudios de la influencia del tamaño de poro del MCM-41. De acuerdo a estas vertientes, parece que sería ideal, desde el punto de vista difusional y catalítico, tener materiales mesoporosos con redes de poros tridireccionales. Mientras que de esto no se tiene certeza de poder lograrlo, en algunas variedades del MCM-41, por lo menos teóricamente, parece que el MCM-48 podría llegar a tener una red de poros tridireccional. Entonces es sorprendente que se haya realizado hasta hoy tan poco trabajo, en el aspecto catalítico, acerca del MCM-48. Probablemente esto se debe a la dificultad para sintetizar exitosamente muestras de MCM-48, comparado con el MCM-41 el cual es mucho más fácil de sintetizar. Se puede esperar que cuando se mejoren los métodos de síntesis para preparar MCM-48, crecerá su interés en el área de catálisis.

3.4. Otros Materiales Porosos.

3.4.1 Alúmina.

Si bien, no es la intención hacer una revisión exhaustiva acerca de la alúmina, tal vez uno de los temas más extensos y por lo tanto complicados de abordar por la cantidad de información existente, es importante para este trabajo hacer mención de algunos aspectos importantes.

Desde 1945 se contaba ya con conocimientos empíricos acerca de la preparación y las propiedades de las alúminas. No obstante estudios posteriores demostraron que no solo los métodos de preparación influyen en las propiedades catalíticas, además la alúmina empleada, es decir, sea ésta natural o sintética.

Las alúminas activas en su mayoría son preparadas por un proceso de deshidratación térmica, las propiedades obtenidas están fuertemente ligadas con la estructura y la morfología de los hidróxidos iniciales. Varias son las fases cristalinas en las cuales se presentan los trióxidos de aluminio $Al(OH)_3$, siendo las más comunes la gibbsita, la bayerita y la nordstrandita.

Existe un gran número de trióxidos de aluminio, estos difieren entre si debido a su estructura cristalina, del trióxido que son obtenidas y de las condiciones de preparación, para que sea posible su identificación se utiliza el alfabeto griego.

La primera clasificación para alúminas fue propuesta por un grupo de investigadores europeos en 1957 en el symposium de

Münster (clasificación que fue modificada por Lippens posteriormente), la cual esta basada en las temperaturas a las cuales son obtenidas la alúminas a partir de hidróxidos.

- a) Alúminas de baja temperatura. De fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde $0 < n < 0.6$ y la temperatura de deshidratación es menor de 600°C . Estas alúminas son:

χ, η, γ

- b) Alúmina de alta temperatura. De fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde n es aproximadamente 0, y su temperatura de deshidratación es de 900°C - 1200°C , estas son:

$\kappa, \theta, \delta, \alpha$

Las alúminas presentan otra propiedad por la cual pueden ser clasificadas. Las de baja temperatura presentan un área específica alta mayor a $100\text{m}^2/\text{g}$ y las alúminas de alta temperatura presentan un área específica baja menor de $100\text{m}^2/\text{g}$. De esta manera propiedades morfológicas como el área superficial y la porosidad disminuyen a medida que aumenta la temperatura de formación, así por ejemplo el área superficial de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (formada a baja temperatura) puede llegar hasta $500\text{m}^2/\text{g}$ en contraste para la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es de $2\text{m}^2/\text{g}$. Adicionalmente, como regla general el área superficial aumenta a medida que se incrementa la porosidad, pero la resistencia mecánica disminuye [2].

La naturaleza y origen de los poros en las alúminas de transición, es función de la fase y cristalinidad de los hidróxidos, y se genera durante los procesos de secado y calcinación. Adicionalmente, el tamaño y la forma de las

partículas y la manera en que se aglomeran, afectan la porosidad. Es de esperarse que partículas con una irregularidad de forma se aglomeran dejando una considerable fracción de espacios vacíos (poros). Sin embargo, si están presentes partículas pequeñas. Estas se acomodaran en los espacios vacíos, reduciendo la porosidad [23].

Por lo tanto, los factores importantes en el control de la porosidad, son la porosidad inherente de las partículas así como su tamaño y forma, su grado de aglomeración y la estructura de los aglomerados.

Las propiedades químicas superficiales especiales que manifiestan las alúminas de transición, generadas por alto grado de distorsión estructural y estequiométrico, su razonable estabilidad térmica, así como el amplio rango de áreas superficiales y porosidad que desarrollan y su bajo costo; por otro lado los sitios ácidos de la alúmina son del tipo Lewis y en cuanto a su fuerza es una mezcla de sitios débiles y fuertes. Hasta ahora no se ha detectado la presencia de sitios ácidos Bronsted, el grado de acidez (número de sitios) depende fuertemente de la cristalinidad de la alúmina. Una mayor cristalinidad genera mayor acidez. Todo esto ha hecho que las alúminas sean uno de los materiales más utilizados en procesos de separación y catálisis, especialmente en sus formas γ y η , y especialmente γ -Al₂O₃ ha sido el soporte en todas las generaciones de catalizadores de óxidos metálicos, CoO-MoO₃, NiO-MoO₃, WO₃-MoO₃, etc, en catalizadores de Hidrotratamiento [2,18,23].

3.4.2 Titania.

La titania es un material muy usado, que ha recibido gran atención en los últimos años por su comportamiento como sensor de gases, sus excelentes propiedades dieléctricas y sus aplicaciones en catálisis. Por ejemplo, se ha encontrado que la fase anatasa es un buen soporte en los catalizadores para hidrotratamiento, donde se han obtenidos resultados prometedores [24]. Se sabe también que los catalizadores de Mo sobre titania, tienen actividades más altas en hidrodesulfuración de dibenzotiofenos que los catalizadores soportados en alúmina; por lo que se ha sugerido que estos catalizadores podrán utilizarse en hidrodesulfuración profunda de diesel.

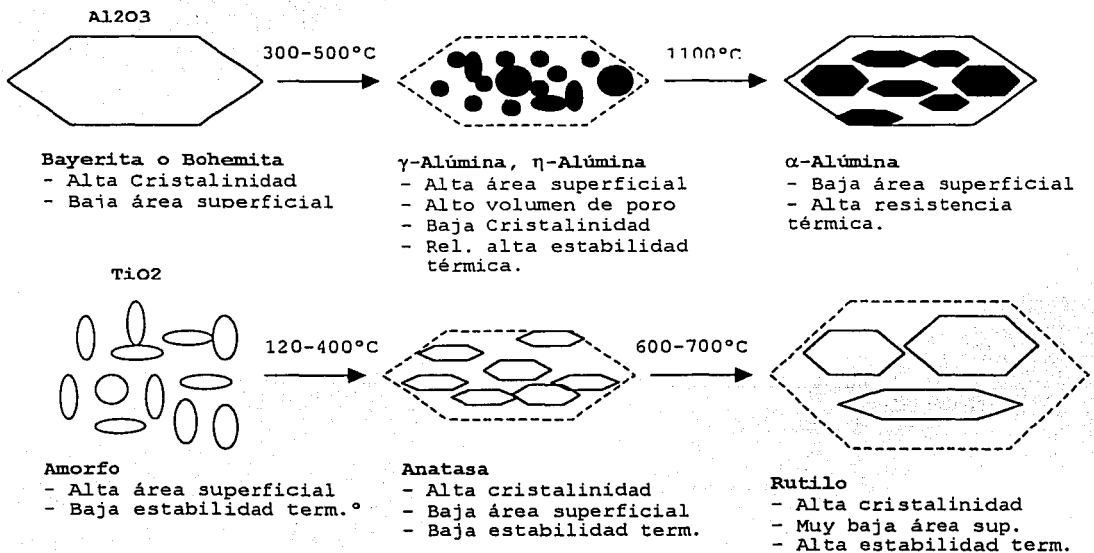


FIGURA 3.7.- Evolución estructural y textural entre Alúmina y Titania.

La titania preparada por métodos convencionales presenta algunas desventajas, como son una baja área específica (50

m²/g), comparada con la alúmina (200 m²/g) que es el soporte utilizado más comúnmente en los procesos de hidrot ratamiento, así como la baja estabilidad térmica a altas temperaturas de la fase activa de la titania, la anatasa. En la figura 3.7 [25] se muestra una comparación entre las fases activas de la alumina y la titania.

Debido a lo anterior se han buscado métodos alternativos en la preparación de la titania, de tal forma que se puedan superar dichas desventajas aparentemente el método sol-gel es una ruta que permite lograrlo, ya que además de mejorar el área específica de la titania permite agregar dopantes, que seleccionados adecuadamente desplazan a temperaturas más altas la transición de la fase anatasa a rutilo; es decir imparten estabilidad térmica al material [24].

Los materiales cerámicos (entre ellos la titania) se pueden dopar con una amplia lista de compuestos orgánicos e inorgánicos para modificar las propiedades físicas y químicas de estos materiales. Una de las razones para la selección de la ruta sol-gel es la baja temperatura requerida para la preparación del material, adicionalmente en algunos casos, es posible seleccionando la sal apropiada, eliminar el anión por tratamiento térmico. Los agentes dopantes modifican la estructura cristalina de la matriz favoreciendo alguna fase cristalina particular. La estructura cristalina determina algunas de las propiedades físicas y químicas del material: por tanto es importante entender la forma en que el dopante afecta la estructura del soporte. Hay muchas características de los dopantes que pueden tener influencia en la cinética de la

transformación de fases cristalinas de la titania; entre ellas es posible mencionar el radio iónico, el estado de oxidación, la configuración electrónica, etc.

En el proceso sol-gel, la titania es preparada generalmente por reacciones de hidrólisis y policondensación de alcóxidos de titanio. Es bien conocido que la velocidad de hidrolización de los alcóxidos de titanio se incrementa al entrar en contacto con un alcohol.

3.5. Bibliografía.

- [1] Bosch, P., I. Schifter (1988). La zeolita una piedra que hierve. México, Fondo de Cultura Económica.
- [2] Corma, A. Chemical Reviews. 97(1997)2373.
- [3] Cartlidge, S., Niessen, H. Zeolites. 9(1989)346.
- [4] Beyerlain, R.A., , Choi-Feng, C., Hall, J.B. ACS Symposium Series. 571(1994)81.
- [5] Corma, A. Studies in Surface Science and Catalysis. 49(1989)49.
- [6] Pillared Layer Structures. Mitchell, I.V. Edi. Elsevier, New York. 1990.
- [7] Buch, R. Catalysis Today. 2(1988)1.
- [8] Grange, P. Journal Chemistry and Physics. 87(1990)1547.
- [9] Ocelli, M.L., Dominguez, J.M. Journal of Catalysis. 141(1993)510.
- [10] Casci, J.L. Studies in Surface Science and Catalysis. 85(1994)329.
- [11] Clearfield, A. Comments in Inorganic Chemistry.
- [12] Yi, H.X., Shing, K.S, Sahimi, M. American Institute Chemical Engineering Journal. 41(1995)456.
- [13] Yi, H.X., Shing, K.S, Sahimi, M. Chemical Engineering Science. 51(1996)3409.
- [14] Bovey, J., W. Jones. Journal of Material Chemistry. 5(1995)2027.
- [15] Mokaya, R., W. Jones. Journal of Catalysis. 153(1995)76.

- [16] Clearfield, A., H. Aly, G.P. Serrette, W.L. Shea. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 83(1994)433.
- [17] Manton, M.R.S., J.C. Davidtz. *Journals of Catalysis*. 60(1979)156.
- [18] Biz, S., M.L. Occelli. *Synthesis and Characterization of Mesostructured Materials*. *Catalysis Reviews*. 40(1998)329.
- [19] Klimova, T., J. Ramirez, J.M. Domínguez. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 117(1998)493.
- [20] Ramirez, J., R. Contreras, P. Castillo, T. Klimova. *Applied Catalysis A: General*. 197(2000)68-78.
- [21] Beck, J.S., J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, Kresge, C.T. *American Chemical Society*. 114(1992)10834.
- [22] Davis, M.E., C.Y. Chen, S.L. Burkett. *Microporous Materials*. 2(1993)27.
- [23] Turaga, U.T. MCM-41 as support for deep desulfuration catalysts, Ph.D. Candidacy. University Park, USA.
- [24] Zanella Specia, R. Síntesis y caracterización de Titanía dopada con Ce para su uso como soporte en catalizadores para HDS. Tesis de Maestría. UNAM, México.
- [25] Montoya de la Fuente, A. Propiedades estructurales, texturales y ácido-base de óxidos metálicos mixtos de $Al_2O_3-TiO_2$. Tesis de Doctorado. UAM, México.
- [26] Schacht, P., D. Cedeño, G. Hernández, J. Mendoza, S. Ramírez, L. García. Phase Identification and Catalytic Activity of Co-Mo Supported on Stabilized TiO_2 . En prensa.

CAPÍTULO 4.
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN
DE MATERIALES MESOPOROSOS.

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS.

Cuando se ha sintetizado un tamiz molecular mesoporoso, debe seguirse un método bien establecido para demostrar que en verdad este sea el caso, para ello, existen una gran variedad de técnicas para determinar las características de los materiales mesoporosos. La elección correcta del método para caracterizar el material depende del tipo de poros y del uso que queremos hacer de tales datos. En la siguiente tabla se reportan los métodos de caracterización morfológica más importantes [1].

Tabla 4.1.- Técnicas y métodos para la determinación de las características morfológicas.

Propiedad	Técnica	Método	Microporos	Mesoporos	Macroporos	
Area Superficial	Adsorción de N ₂ a 77°K	BET		X	X	
		t-plot		X	X	
		a _s -plot				
	Adsorción de Kr, Ar, He a baja temperatura.	BET		X	X	
Área Superficial (tamaño de poro)	Adsorción de N ₂ a 77°K	BJH		X		
		DFT	X	X	X	
Volumen de Poro	Adsorción de N ₂ a 77°K	t-plot	X	X		
		a _s -plot	X	X		
		DR	X			
		MP	X			
		korvath-Kavazoe	X			
		DFT	X	X		
		BJH		X		
		Gurvitsch	X	X		
		Porosimetría Hg	Washburn	X	X	X
		Húmedad Incipiente		X	X	
Volumen de Poro (tamaño de poro)	Adsorción de N ₂ a 77°K	MP	X			
		Horvath-Kavazoe	X			
		DFT	X			
		BJH		X		
		Porosimetría Hg	Washburn		X	X
Tamaño de Poro Promedio	Todas las Técnicas	Calculado a partir de V _n y A _s	X	X	X	
		Permeametría	X	X	X	
		Contradifusión	X	X	X	

4.1. Técnicas de Caracterización Morfológica.

Como se explicó anteriormente, las propiedades morfológicas tienen un gran impacto en el comportamiento de los catalizadores, por ello es de vital importancia realizar una caracterización correcta. En este apartado son explicados brevemente los diferentes métodos para la caracterización morfológica de los materiales mesoporosos, acorde a los siguientes criterios:

1. La teoría ha sido reducida al mínimo, ya que es fácil disponer de ella en la literatura.
2. Los instrumentos no son descritos, en la actualidad, los instrumentos utilizados están totalmente automatizados.
3. En base a los problemas que normalmente se presentan en la práctica, enfatizando el acceso a la información y los límites de los diferentes métodos.
4. Cuando pueden ser empleados diferentes métodos para determinar la misma propiedad, se debe recurrir a la experiencia que se tenga, en cuanto a precisión y facilidad del método.

4.1.1. Difracción de Rayos-X.

El primer paso involucra el uso de difracción de Rayos-X (XRD) la cual debe llevarse a cabo en ángulos muy bajos. Los difractogramas de rayos-X de la estructura del MCM-41 presenta un patrón característico de cuatro picos, con un pico muy grande a un ángulo muy bajo y tres picos muy pequeños a ángulos mayores [2]. El XRD combinado con otras técnicas, tal como HRTEM,

difracción de electrones e imágenes "lattice", han sido métodos clave para la caracterización de estos materiales e identificación de la fase obtenida. por ejemplo cúbico (MCM-48), hexagonal (MCM-41) y laminar (MCM-50) [2,3]. De una combinación de estas técnicas, dos modelos estructurales con paredes amorfas han sido construidas para el MCM-41 como se muestra en la figura 4.1.

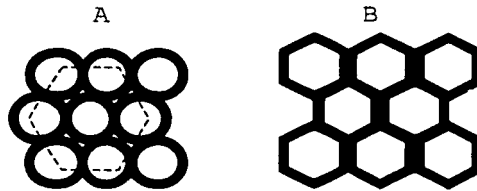


FIGURA 4.1.- Estructura de poro cilíndrica y hexagonal del MCM-41

En el modelo A, una estructura de poro cilíndrica, con una rejilla constante de 44.6 Angstrom y un espesor de pared de 8.4 Angstrom, fue propuesta por Feuston and Higgins [1] con una simulación dinámica molecular clásica. Cuando se compararon las simulaciones con los valores experimentales, se encontró que los patrones de Rayos-X simulados de sílica amorfa con un espesor de pared mayor que 11 Angstrom concuerda bien con los experimentos. Se tiene que puntualizar, sin embargo, que fue encontrada una relación inversa entre el diámetro de la plantilla y el espesor de pared de los poros [2]. De esta forma, reduciendo el diámetro de la plantilla permite paredes de mayor espesor entre los poros cilíndricos empacados hexagonales. Para el modelo B, fue propuesta por Behrens et al [1] una estructura de poro hexagonal con un espesor de pared de aproximadamente 35 Angstrom ambas estructuras porosas han sido visualizadas con HRTEM.

Una imagen de microscopia electrónica de alta resolución (HREM), sirve para mostrar la distribución de poro en los materiales mesoporosos. Típicamente estas imágenes consisten en un arreglo hexagonal de "manchas" blancas, las cuales representan el diámetro de los mesoporos. Este tipo de análisis ha llevado a pensar que el material MCM-41 no son estrictamente cristalinos, sin embargo el arreglo periódico de los mesoporos le da ese carácter cristalino. En una imagen típica, las áreas oscuras entre las "manchas" blancas representa la fase amorfa de los aluminosilicatos condensados, lo que constituye las paredes de poros. Al sustraer el promedio más bajo del tamaño de poro de la dimensión de la unidad celular:

$$a = 2d_{100}/3^{1/2}$$

es posible estimar el espesor de la pared del poro.

Por otro lado ha sido propuesto por Garcés [1] un modelo unificado y la estructura de materiales basado en la fracción de huecos y la estructura de materiales nanoporosos [4]. El autor reduce los poros a esferas, platos y cilindros con cuerpos densos y núcleos internos. La mayoría del material es asignado a superficies de formas geométricas con espacios vacíos por dentro. Esto da origen a una sola esfera representando la estructura. El radio del espacio interior vacío es ajustado, así el hueco en el centro se iguala formando fracciones vacías. Cuando se aplica este modelo al MCM-41, se encuentra que un modelo esférico es más representativo, por lo que los poros del MCM-41 se pueden visualizar como una red esférica conectada por cuellos más estrechos.

4.1.2. Adsorción de Nitrógeno a 77°K (área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro).

La adsorción del nitrógeno a temperatura ambiente (77°K) representa la técnica más ampliamente utilizada para determinar el área superficial del catalizador y caracterizar su textura porosa. El punto inicial es la determinación de la isoterma de adsorción, la cual es el volumen adsorbido de nitrógeno contra su presión relativa.

La forma de la isoterma depende de la textura porosa del sólido. De acuerdo a la clasificación IUPAC, se pueden distinguir seis tipos, pero usualmente solo se encuentran cuatro tipos en la caracterización del catalizador (Figura 4.2) [1,5].

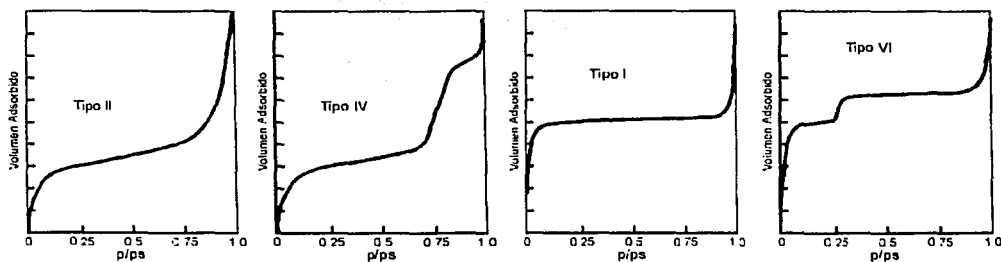


FIGURA 4.2.- Los cuatro tipos de isotermas de adsorción normalmente encontrados.

Sólidos Mesoporosos (tipo IV). A bajas presiones es predominante la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas. Mientras, a elevadas presiones relativas la adsorción en los mesoporos induce la formación de multicapas, esto depende de las "reglas Kelvin" (mesoporos mayores, se refleja en presión más elevada), aún más, toma lugar la condensación, incrementándose notoriamente el volumen de adsorción. En el momento que los mesoporos están llenos, la

adsorción continua en la pequeña superficie externa. La mayoría de los óxidos son usados como portadores y la mayoría de los catalizadores presentan este comportamiento.

La desorción del material que fue adsorbido es alcanzada después de la saturación, sin embargo la evaporación de los mesoporosos normalmente se realiza a presiones menores que la de condensación capilar generando histéresis. Esto se debe a la forma del poro, cuatro son los tipos de histéresis que han sido reconocidos, de acuerdo a la clasificación IUPAC (Figura 4.3) [1, 6].

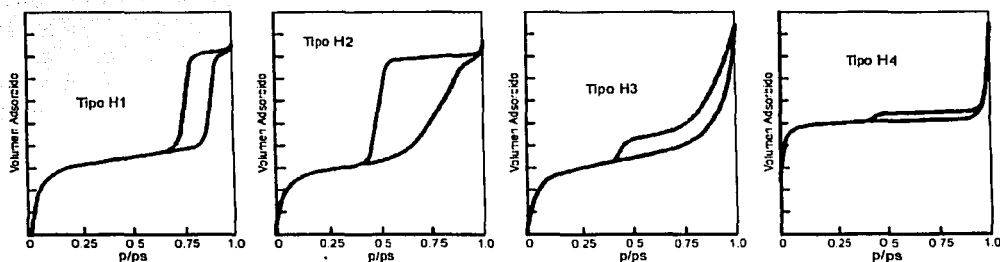


FIGURA 4.3.- Los cuatro tipos de histéresis encontrados por adsorción de nitrógeno

1.- *Histéresis de los Tipos H1 y H2.* Estos tipos son característicos de sólidos que consisten de partículas atravesadas por canales cilíndricos o hechos por agregados (consolidados) o aglomerados (no consolidados) de partículas esféricas. En ambos casos los poros pueden tener forma y tamaño uniforme (tipo H1) o tamaño y forma no uniformes (tipo H2). La histéresis usualmente es atribuida a la diferencia en el tamaño del cuerpo del poro y de la boca de éste (este es el caso de los poros en forma de tintero) o a un comportamiento diferente en la adsorción y desorción en poros cercanos cilíndricos abiertos por

ambos lados. En los poros en forma de tintero la condensación toma lugar en ambas secciones a la presión relativa provista por la ley de Kelvin (el líquido formado a baja presión en la boca del poro suple el vapor para la adsorción y condensación en el gran cuerpo del poro), sin embargo la evaporación del cuerpo del poro no puede ocurrir hasta mientras la boca del poro permanece llena. En el caso de los poros cilíndricos el menisco es cilíndrico durante la condensación y hemisférico durante la evaporación. Los portadores más comunes son los mesoporosos y pertenecen a esta clase.

2.- *Histéresis de los Tipos H3 y H4.* Generalmente estos tipos de histéresis son encontrados en sólidos consistentes de agregados o aglomerados de partículas poros en forma de hendidura (platos o partículas como cubos) con tamaño y/o forma uniforme (tipo H4) o no uniforme (tipo H3). La histéresis usualmente se debe a comportamiento diferente de adsorción y desorción. Por ejemplo en poros formados por platos paralelos, el menisco es plano (radio= ∞) durante la adsorción (la condensación no se lleva a cabo a una presión relativa determinada) y cilíndrico (radio = la mitad de la distancia entre los platos) durante la desorción. De esta clase, los ejemplos típicos son carbón activado y zeolitas.

3.- *No Histéresis.* Este es el caso de poros en forma de cilindros sin salida, de cono y cuña. A partir de que los poros del catalizador son irregulares podemos observar solamente sólidos con circuitos muy reducidos de histéresis.

La presión baja del circuito de histéresis toma lugar a una presión relativa de 0.42 para el nitrógeno, independientemente del adsorbente y la distribución del tamaño de poro, esta

relacionado a las propiedades del líquido adsorbido (como se muestra en la sección del método BJH).

Cuando la adsorción fue llevada a cabo en una muestra del MCM-41 con 40 Angstrom de diámetro de poro, se encontró que la isoterma para el N_2 es del tipo IV en la clasificación IUPAC, no se encontró histeresis adsorción-desorción a la temperatura de ebullición del N_2 (77°K) [2,3]. En el caso del Ar y del O_2 , la isoterma también es del tipo IV, pero exhiben un circuito de histeresis bien definido del tipo VI. Estos resultados pueden ser atribuidos a la condensación capilar tomando lugar hacia un rango estrecho de poros tabulares con un ancho de 33-43 Angstrom, confirmando ambos, el alto grado de uniformidad del poro y la dimensión del poro determinada por HRTEM. Aún más los estudios de adsorción bajo diferentes condiciones de experimentación y en muestras con diferentes diámetros de poro mostraron que la presencia y el tamaño de los "circuitos" de histeresis dependen del adsorbato, tamaño de poro y temperatura. Con respecto a esto, no se encontraron circuitos de histeresis para materiales con tamaños de poro de 25-40 Angstrom pero una isoterma de nitrógeno en un material de 45 Angstrom mostró histeresis [2]. Finalmente, la adsorción del ciclopentano a diferentes temperaturas mostró que la presencia y tamaño de la histeresis dependen de la temperatura.

4.2. Métodos de caracterización por adsorción de nitrógeno.

4.2.1. Método BET (área superficial)

El modelo desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller en los 40's, todavía es aplicable para determinar el volumen de

monocapa (V_m) del adsorbato y el área superficial (A_s) de sólidos por la ecuación:

$$A_s = \frac{V_m}{22414} (N_a)(\sigma)$$

Donde N_a es el número de Avogrado y σ el área cubierta por una molécula de nitrógeno. El valor generalmente aceptado de σ es 0.162nm^2 [1].

V_m puede ser estimada por medio de los tres parámetros BET de la ecuación desarrollada asumiendo que:

- El calor de adsorción de la primera monocapa es constante (la superficie es uniforme tal como lo requiere la adsorción).
- La interacción lateral de las moléculas adsorbidas es despreciable.
- Las moléculas adsorbidas pueden actuar como nueva superficie y el proceso puede repetirse por si mismo.
- El calor de adsorción de todas las monocapas, salvo la primera, es igual al calor de condensación.

De acuerdo al modelo el volumen adsorbido (V_{ads}) depende de la presión relativa (P/P_s), V_m , un parámetro (c) relacionado al calor de adsorción y liquefacción (alto valor de c = fuerte interacción adsorbato-adsorbente), un parámetro (n) relacionado formalmente a número de capas que pueden ser formadas en el sólidos. La ecuación (ecuación BET de tres parámetros) tiene la forma:

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_s}{1-p/p_s} \frac{1-(n+1)(p/p_s)^n + n(p/p_s)^{n+1}}{1+(c-1)(p/p_s) - c(p/p_s)^{n+1}}$$

SI $N \rightarrow \infty$, la ecuación toma la siguiente forma, conocida como la ecuación BET de dos parámetros:

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_s}{(1-p/p_s)(1+(c-1)p/p_s)}$$

Esta ecuación es ajustable para $n > 6$ (sólidos macroporosos y mesoporosos grandes): en este rango las diferencias entre las dos formas de la ecuación BET no exceden el error experimental. Para $n \leq 6$ la ecuación de dos parámetros da valores de área superficial menores (por arriba de 20%) que la ecuación con tres parámetros [1].

El modelo BET ha sido sometido a muchas críticas, porque la superficie real no obedece la suposición del modelo. No obstante en el rango de presión relativa de 0.05-0.35 es capaz de interpolar los valores experimentales para la mayoría de los sólidos, dando valores de área superficial cercanos a los valores comerciales. En la actualidad, el método BET es el más usado para determinar el área superficial de sólidos y puede ser contemplado como método de referencia.

La principal carencia de su aplicabilidad es el caso de los sólidos microporosos, en este caso el volumen de monocapa calculado por la ecuación de BET corresponde al volumen del microporo además del volumen de la monocapa en la superficie externa de los microporos [1,3].

4.2.2 Método BJH (Barrer, Joiyner and Halenda). Distribución de tamaño de poro y volumen de poro para materiales mesoporosos.

Una gran cantidad de métodos, basados en la ecuación de Kelvin, han sido desarrollados para describir el proceso de condensación de adsorción-capilar, el cual toma lugar en los mesoporos, siendo el método BJH el más ampliamente utilizado; esta diseñado como un método estándar ASTM D 4641/87 y es ampliamente utilizado por instrumentos comerciales para llevar a cabo cálculos para determinar las propiedades de los mesoporos.

El modelo es simple [1,7], en la región de condensación capilar ($p/p_s > 0.4$), cada incremento en la presión genera un incremento en el espesor de la capa adsorbida en las paredes del poro y la condensación capilar en los poros teniendo un tamaño de centro r_c definido por la ecuación de Kelvin:

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{- (2\gamma w_m \cos \theta)}{(RT r_c)}$$

donde r_c representa el radio para poros cilíndricos o la distancia entre las paredes para poros de forma de hendidura, y la tensión superficial, w_m el volumen molar y θ el ángulo de contacto.

El modelo geométrico asumido (generalmente cilíndrico) permite el cálculo de la contribución del espesor de la capa adsorbida con respecto a la adsorción total. A partir de estos resultados y de la supuesta forma geométrica del poro, es posible transformar el núcleo del volumen en volumen de poro y el tamaño de núcleo en tamaño de poro.

De tal manera, examinando paso por paso la isoterma en el rango $0.42 < p/p_s < 0.98$ pueden ser obtenidos el volumen de mesoporos y la distribución de tamaño de poro. El límite inferior se debe, probablemente, al efecto de la tensión superficial, a partir de que la tensión se incrementa la p/p_s decrece, por ello hay un valor mínimo de p/p_s (después del tamaño de poro) al cual el líquido condensado en los poros puede existir [1,8]. Por la misma razón el circuito de histéresis toma lugar siempre a 0.42, usando nitrógeno como compuesto adsorbido. Sin embargo, el límite superior no tiene una explicación teórica [8], la limitación surge a partir de la dependencia exponencial del tamaño de poro en el cual la condensación toma lugar de la presión relativa. Por ello, errores en las mediciones de la presión tienen un efecto importante al igual que los incrementos en la presión hacia el valor de saturación. Aún más, se eleva la incertidumbre en la temperatura de la muestra conforme p/p_s se aproxima al valor de 1.

A partir de que el método de la distribución de tamaño de poro contra el tamaño de poro, la elección del modelo geométrico que describe a los poros, permite el cálculo del área superficial (la superficie de las paredes de los mesoporos) como función del tamaño de poro. Desafortunadamente, la necesidad de suponer un modelo geométrico afecta el dato obtenido de superficie más fuertemente que para el caso del volumen de poro y los resultados requieren confirmaciones alternas, por ejemplo, comparando los resultados obtenidos de aplicar el método t-plot (área superficial externa de microporos), porosimetría de mercurio, según sea el caso.

4.3. Porosimetría con Mercurio.

A partir de que el ángulo de contacto del mercurio con la mayoría de los sólidos es mayor que 90° , solo penetra en los poros cuando se le aplica presión, siguiendo la ecuación Washburn [1,8]:

$$P = \frac{(2\gamma \cos\theta)}{r_p}$$

donde P es la presión aplicada, γ la tensión superficial, θ es el ángulo de contacto, r_p el tamaño de poro. Los instrumentos comerciales ofrecen un rango de medición 1-2000 atm, correspondiente a 7.5-15000 nm. A medida que la presión se incrementa, progresivamente los poros más finos son llenados: por lo cual se obtiene una gráfica del volumen del poro introducido contra el tamaño de poro.

A partir de que la medición de θ es difícil, normalmente es utilizado el valor de 140° , independientemente del sólido que este siendo examinado [1,3]. Se debe tomar en cuenta el valor de γ del mercurio puro, incluso aunque sea sensible a la contaminación del sólido. Incertidumbre en los valores de θ y γ provoca errores difíciles de precisar, cuantitativamente puede variar en gran proporción, así que se recomienda la comparación con los resultados obtenidos de la evaluación con otras técnicas.

En sus desventajas se encuentra que en poros sin uniformidad (por ejemplo con forma de tintero) el tamaño de poro corresponde a la boca del poro. A raíz de que en la mayoría de

los sólidos se encuentra una red porosa, la interpretación de los resultados es afectada por los bloqueos de los poros. Otra muy importante es que para trabajar con presión se debe tener cuidado ya que se puede causar compresión de sólidos suaves o incluso el rompimiento de las paredes de poro. Al igual que la adsorción de nitrógeno, la porosimetría con mercurio muestra circuitos de histéresis, los cuales son difíciles de interpretar y la procedencia de la información es poco confiable.

A pesar de sus limitaciones, la porosimetría de mercurio, designada como método ASTM D 4284/83 sigue siendo una técnica fundamental para estudiar macroporos mayores a 15000 nm o de lo contrario no es posible basarse en técnicas en la adsorción de vapor. Ambas técnicas pueden ser utilizadas en el rango de mesoporos y los resultados normalmente son satisfactorios [1]. Cuando llega a existir alguna discrepancia normalmente es por la inapropiada selección de la forma del poro, del valor de θ o de γ , o por la curva de referencia para el espesor de la película de nitrógeno adsorbida.

4.4. Método de humedad incipiente (volumen total de poros)

Este método consiste en impregnar el sólido con un líquido que no sea solvente, usualmente agua o hidrocarburos, para llenar completamente los poros. La adición del líquido debe detenerse cuando el sólido tiende a tornarse gelatinoso o un gran exceso de líquido ha sido añadido, el líquido empleado puede ser removido por centrifugación. Con este método el volumen de poro es igual al volumen del líquido adsorbido por el

sólido. La importancia de este método radica en que sirve para validar resultados obtenidos con otras técnicas.

4.5. Picnometría (volumen total de poro)

La densidad verdadera ρ_t (la densidad corregida debido a la contribución de poros que posiblemente estén "ciegos") y la densidad de partícula ρ_p (la densidad corregida debido a la contribución de todos los poros) permiten el cálculo del volumen total de poros a partir de la siguiente ecuación:

$$V_p = \rho_p^{-1} - \rho_t^{-1}$$

Ambas densidades pueden ser medidas con los métodos tradicionales de picnometría, ρ_t con picnometría de He y ρ_p con picnometría de mercurio[9]. Mientras el He penetra en todas las cavidades, el mercurio solo en poros menores a 15000 nm a presión atmosférica. Así que este método tan simple es adecuado para los sólidos con poros no mayores a 15000 nm y puede ser utilizado para confirmar los resultados de otras técnicas.

Podemos concluir que cuando se tienen un material con una estructura de poro regular en la región de mesoporos donde el diámetro del poro no puede ser medido perfectamente por la adsorción de gas, se puede combinar los resultados del XRD junto con el tamaño de poro determinado de los experimentos de la adsorción de gas para encontrar el espesor de pared. Cuando se ha llevado a cabo esta combinación, se ha encontrado en las muestras regulares del MCM-41, que el espesor de pared varía un poco, alrededor de 10 Angstrom.

Sin embargo, los estudios de adsorción además de su conveniencia para medir las propiedades texturales de estos materiales también pueden ser usados para estudiar la interacción de las moléculas con las paredes de los poros, una característica de particular importancia desde el punto de vista de la difusión y propiedades catalíticas del material [3]. En este sentido, los estudios de adsorción de moléculas polares y no-polares puede ser de utilidad para la medición de propiedades hidrofobicas e hidrofílicas de los materiales mesoporosos M41S.

Otra poderosa técnica para la caracterización de materiales mesoporosos M41S es la espectroscopia NMR. Sus beneficios incluyen la determinación del tamaño de poro y el mecanismo de formación del material para el estudio de la difusión de las moléculas en los poros, y finalmente, para la organización de las paredes en la sílica pura y en los materiales sustituidos isomorfos, antes y después de los pretratamientos de calcinación [2,3].

Por otro lado, la acidez del Al contenido en las muestras de MCM-41 ha sido medida por adsorción-desorción de bases tal como la piridina y NH_3 . Las muestras silicoaluminadas calcinadas tiene tanto acidez Bronsted como Lewis, determinado por adsorción de piridina, y la cantidad de acidez de Bronsted se incrementa con el contenido de aluminio de la muestra [2]. Cuando la acidez del MCM-41 silicoaluminado fue comparada con la de USY y una sílica-alumina amorfa, se encontró que la fuerza ácida del MCM-41 es menor que la de la zeolita y es más similar a aquellas de sílica-alumina amorfa. De estos resultados, podemos concluir que el MCM-41 silicoaluminado corresponde

cercanamente, desde el punto de vista de la acidez, a la sílica-alumina amorfa con poros regulares [2,3].

Así, cuando se realiza la síntesis de un material mesoporoso, se deben aplicar una gran gama de pruebas para corroborar que en verdad ha sido sintetizado un material mesoporoso, en este caso para el MCM-41, no solo para evaluar sus propiedades, sino además para poder conocer y analizar su mecanismo de formación.

4.6. Bibliografía.

- [1] Leofanti, G., M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Catalysis Today*. 41(1998)207.
- [2] Corma, A. *Chemical Reviews*. 97(1997)2373.
- [3] Biz, Sophie, M.L. Ocelli. *Catalysis reviews*.40(1998)329.
- [4] Garcés, J.M. *Advances in Materials*. 8(1996)434.
- [5] *Characterization of Porous Solids II*. Rodriguez-Reinoso, F., J. Roquerol, K.S.W. Sing K.K. Unger (Eds). Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [6] Sing, K.S.W. *Pure Applied Chemistry*. 57(1985)603.
- [7] Kaneko, K. *Journal of Membrane Science*. 96(1994)59.
- [8] *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Gregg, S.J., K.S.W. Sing. Academic Press, London, 1982.
- [9] *Principles of Catalyst Development*, Plenum Press. New York, 1989.

CAPÍTULO 5.
ANÁLISIS Y COMPARACIÓN DE
MATERIALES CATALÍTICOS PARA
HIDRODESULFURACIÓN DEL
DIESEL.

5. ANALISIS Y COMPARACIÓN DE LOS MATERIALES CATALITICOS PARA HIDRODESULFURACION DEL DIESEL.

Como se expuso anteriormente, existe una demanda creciente a nivel mundial de combustibles líquidos. Además existe el reto de que estos combustibles sean limpios y poco contaminantes, en el caso de México, se complica aún más con el incremento en el uso de Crudo Maya, el cual tiene un mayor contenido de azufre. Además, tomando como base las legislaciones existentes y sus proyecciones, existen altas posibilidades que el contenido de azufre en el Diesel disminuya a menos de 50 ppm a muy corto plazo. La tecnología convencional de hidrodesulfuración para destilados intermedios es limitada para obtener contenido de azufre menor a 500 ppm. Estrategias convencionales como la utilización de crudo dulce y el incremento en la severidad del proceso para lograr hidrodesulfuración profunda no son soluciones definitivas.

Por ejemplo, incrementando la severidad del proceso (temperatura de reacción) para lograr la desulfuración profunda esta limitado por un grupo de reacciones laterales, tales como la desintegración de parafinas y alquiloaromáticos a temperaturas solo 40°C por arriba de las temperaturas normales de procesos de hidrot ratamiento 340-360°C [1]. El incremento en la severidad del proceso también resulta en la formación de poliaromáticos, goma, color indeseable y una rápida desactivación del catalizador debido a la formación de coque y a la sinterización.

Una buena filosofía hacia las características en la composición del diesel, con respecto a los compuestos de azufre,

consiste en tener bien identificadas las especies que deben ser tratadas hasta que desaparezcan y los componentes necesarios que deben ser conservados para evitar daños colaterales en las características de diesel, esto ayudará enormemente al desarrollo del proceso de hidrodesulfuración.

Ma et al [2] identificaron especies de azufre individuales en una muestra de diesel con un intervalo de punto de ebullición de 232-365°C, evaluó su actividad sobre un catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ a 360°C y a 45atm de presión parcial de hidrógeno. Se observó que la cinética de reacción de la HDS para estas especies podía ser descrita agrupando las constantes de cada especie de azufre individual en cuatro grupos reactivos, los cuales a continuación se enlistan en orden decreciente:

1. Benzotiofenos sin sustituciones en la posición 2- ó 7- (39%).
2. Dibenzotiofenos (DBT) sin sustituciones en la posición 4- ó 6- (20%).
3. Dibenzotiofenos con una sustitución en la posición 4- (26%)
4. Dibenzotiofenos con sustituciones en las posiciones 4- y 6- (15%)

Los valores entre paréntesis representan, la contribución típica de cada una de los cuatro grupos al contenido de azufre del diesel.

Hacia 1970 Givens y Venuto [3] demostraron que la posición y el número de sustituciones presentes en los dibenzotiofenos

influye fuertemente sobre la actividad de las moléculas y, como consecuencia, al grado de desulfuración. Houalla et al [4,5] demostraron que la sustitución en el anillo en las posiciones 2-, 3-, 7- y 8- en el DBT redujeron muy poco la actividad, mientras las sustituciones en las posiciones 4- y 6- produjeron un decremento significativo en la actividad del DBT. Desde entonces, una gran cantidad de estudios utilizando diferentes catalizadores y condiciones de operación, también han confirmado que el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) son las especies de azufre contenidas en el diesel más refractarias [6,7,8]. Es por esto que la tendencia general de reducir la actividad de los compuestos de azufre por medio del incremento de las sustituciones es mucho más prometedor para las estructuras de dibenzotiofenos. Es crítico para la desulfuración de combustibles de destilados intermedios la eliminación del 4-MDBT y 4,6-DMDBT (Compuestos Poliaromáticos de Azufre Sustituídos: PASCs). Por lo que 90% de estas especies refractarias deberán ser eliminadas para reducir el contenido de azufre en el Diesel de 250-10 ppm, sin alterar las características generales del diesel [1,9,10].

Knudsen et al [11] determinaron la necesidad de un catalizador por lo menos cuatro veces más activo que el catalizador actual, para reducir el contenido de azufre en el diesel de 500ppm a 50ppm. De este modo, el reto técnico de la hidrodesulfuración es enorme y requiere, entre otras cosas, el desarrollo de nuevos catalizadores.

Al buscar un nuevo catalizador que sustituya a los utilizados de manera comercial soportados en γ -alúmina, para enfrentar los retos actuales y futuros en la producción de Diesel, se debe tomar como punto de partida el análisis de los diferentes soportes. Tomando como punto de partida las propiedades morfológicas (como se describió en el capítulo 2, de gran importancia en el comportamiento catalítico) de cada soporte. En la tabla 5.1 [1-68] se muestra un resumen de las propiedades texturales de los soportes catalíticos de mayor importancia.

Cada soporte catalítico cuenta con diferentes ventajas, con amplias posibilidades para su uso en la HDS del Diesel, aunque es primordial proponer un soporte que de inicio prometa buenos resultados, para la obtención de un catalizador funcional que cubra las expectativas actuales y futuras del diesel.

TABLA 5.1.- Resumen de Propiedades de los Soportes Catalíticos.*

PROPIEDAD SOPORTE	TAMAÑO DE PORO (Å)	AREA SUPERFICIAL (m ² /g)	VOLUMEN DE PORO (cm ³ /g)	FASE ACTIVA
ALUMINA (Al ₂ O ₃)	60 - 120	100 - 280	0,5 - 1,0	Bohemita
TITANIA (TiO ₂)	60 - 130	40 - 250	0,05 - 0,60	Anatasa
MCM-41	20 - 100	700 - 1200	0,40 - 1,70	Hexagonal
ZEOLITA	5 - 40	400 - 650	0,30 - 0,60	USY
ARCILLA PILAREADAS	15 - 45	90 - 350	0,20 - 0,35	Tipicamente Monmorillonita

* Para el caso de la alúmina, además de la consulta bibliográfica, se realizó la consulta de catálogos de productores de soportes comerciales. Entre estos productores se encuentran: Criterion Catalyst, Condea Chemie, Catapal B, Laroche, Ketjen.

Como el Dibenzotiofeno es la especie más rica en el Diesel, y sin perder de vista que el DBT es una molécula grande, que puede cubrir un área de 8.0×12.2 Angstrom², de inicio esta característica de la molécula del DBT puede direccionar la selección del soporte catalítico para la HDS del Diesel, ya que el tamaño de la molécula puede llegar a ser mayor que el tamaño de poro del soporte, como es el caso de la zeolita microporosa, pero una vez que la molécula tiene acceso a los poros del soporte, se debe tener muy presente que el área superficial se convierte en un factor determinante, ya que a medida que el área superficial sea mayor, se obtendrán más sitios activos, siempre y cuando se haya realizado correctamente la formulación del catalizador.

Cabe resaltar que el sulfuro de Molibdeno es el compuesto más utilizado como fase activa catalítica para la HDS. Mostrando, por si solo, gran actividad en la eliminación directa de compuestos de azufre, tal como el tiofeno [12][13][14]. Mientras, la adición de pequeñas cantidades de sulfuros de otro metal (promotor), tal como el cobalto o níquel, generan una mayor sinergia con la actividad del Mo [9]. A continuación se analizan los diferentes soportes, desde el punto de vista morfológico y catalítico para la HDS del Diesel.

5.1 Análisis comparativo del material mesoporoso MCM-41 con respecto a la alúmina, para la hidrodesulfuración del diesel.

Como se explico en capítulos anteriores, los tamices moleculares mesoporosos presentan gran área superficial con dimensiones de tamaño de poro muy regular. Aunque en su

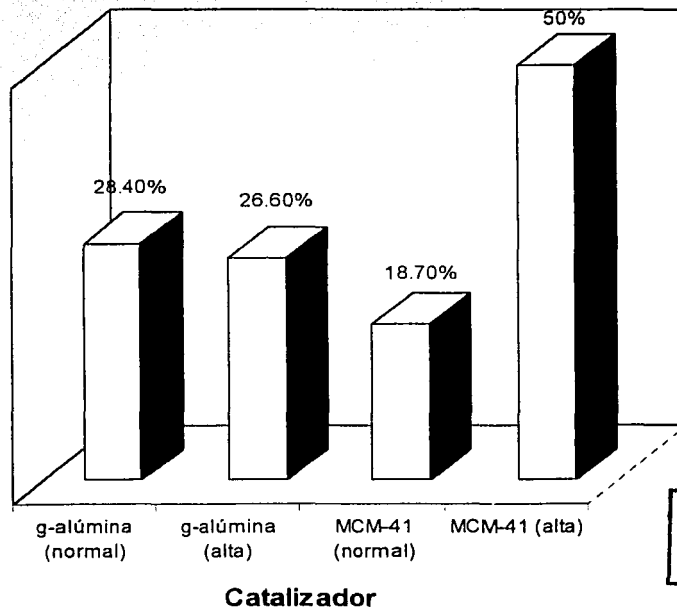
estructura no puedan ser generados sitios catalíticos (como en el caso de la zeolita y alúmina), lo cual es una desventaja para este tipo de materiales. Específicamente, se ha concluido que el MCM-41 tiene menor acidez que la mayoría de las zeolitas y se sabe que posee una acidez moderada, entre los extremos de γ -alúmina (soporte comercial) y la zeolita-Y (utilizada para hidrodesintegración) [15]. Corma et al [16] encontró que el MCM-41 y la sílica-alúmina amorfa tienen acidez compatible. La misma publicación reporta mayores conversiones de hidrodesulfuración de Gasóleo de Vacío conteniendo 2.53% en peso de azufre cuando se hidrotorta sobre Ni-Mo/MCM-41. Como consecuencia es probable que la acidez del MCM-41 sea suficiente para isomerizar el 4,6-DMDBT al 2,8- o 3,7-DMDBT los cuales son más reactivos, obteniéndose este cambio sin la indeseable desintegración.

Hay pocas publicaciones acerca del uso del MCM-41 y materiales mesoporosos similares utilizados como soportes de catalizadores para hidrodesulfuración del Diesel (Klimova et al [17], Ramírez et al [18], Song y Reddy [19], Sugioka et al 1999 [20] & Yue et al [21]). Estas publicaciones, sin embargo, no establecen en definitiva las razones por las cuales la actividad de los catalizadores soportados en materiales mesoporosos es mucho mayor en comparación con los catalizadores comerciales, soportados en γ -alúmina.

Uno de los primeros reportes donde el MCM-41 es utilizado como soporte para catalizador de hidrodesulfuración fue el de Song y Reddy [19], quienes presentan una primera prueba del potencial de los tamices moleculares mesoporosos para la reacción de hidrodesulfuración. Ellos llevaron a cabo la

hidrodesulfuración del DBT a dos niveles de carga de metal en MCM-41. La primera carga de 13.5% en peso de MoO_3 y 2.9% en peso de CoO fue designada como carga "normal", esta carga es similar a la de muchos catalizadores comerciales, incluyendo a los que se utilizaron para la comparación. La segunda carga designada "alta", consistía de 27% en peso de MoO_3 y 5.8% en peso de CoO , esta carga se realizó debido a la gran área superficial del MCM-41 ($1200 \text{ m}^2/\text{g}$) en comparación con la de la alúmina ($210 \text{ m}^2/\text{g}$).

Con carga normal el catalizador soportado en γ -alúmina tuvo una conversión de hidrodesulfuración del DBT de 28.4%, mientras que el catalizador soportado con MCM-41 tuvo una conversión de 18.7% (Figura 5.1).



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

FIGURA 5.1.- Conversión de DBT sobre catalizadores con diferente contenido de fase activa.

El catalizador soportado en γ -alúmina con alta concentración de metal, no mostró incremento significativo en la hidrodesulfuración del DBT, resultando en 26.6% de conversión. En contraste el soportado en MCM-41 con carga alta fue casi dos veces más activo que el catalizador soportado en γ -alúmina, obteniéndose una conversión de 50%. Es evidente que debido a la gran área superficial del MCM-41 existe un potencial enorme para cargar grandes cantidades de fase activa con gran dispersión y con ello incrementar sustancialmente la actividad por gramo de metal.

La mejor distribución de tamaño de poro del MCM-41 reduce los fenómenos de constricción y tortuosidad en el catalizador, por lo que se facilita la difusión de las PASCs (4-MDBT y 4,6-DMDBT) y de los productos, además se presenta menor envenenamiento del catalizador.

Como se muestra en la tabla 5.1, de manera común, el MCM-41 puede ser sintetizado con un intervalo de tamaño de poro de 20 a 100 Angstrom, dependiendo del tipo de surfactante de diferentes tamaños de cadena que sea utilizado durante la síntesis. Como se indicó en el capítulo 4, se pueden obtener variaciones en el tamaño de poro explorando los conceptos químicos del surfactante/líquido-cristal. Vartulli et al sintetizaron MCM-41 con un tamaño de poro de 100 Angstrom [22].

Como se puntualizó con anterioridad, el tamiz molecular mesoporoso MCM-41, es de diámetro uniforme en toda su longitud, permitiendo el fácil acceso de moléculas de hidrocarburos relativamente grandes en su interior [23,24,25]. Sin embargo,

este material también tiene sus desventajas. Se ha demostrado que la estabilidad térmica de estos materiales es baja, debido a los grupos oxidrilos (OH^-) localizados alrededor de los poros y a temperaturas cercanas a 400°C en presencia de vapor de agua reaccionan entre si provocando que el poro se colapse [15].

Para obtener las propiedades mecánicas adecuadas del material MCM-41, la alúmina es una alternativa importante para ser utilizado como matriz y obtener un soporte adecuado para catalizadores de hidrodesulfuración. Se han realizado diversos estudios para incorporar el MCM-41 en una matriz de alúmina [18,23,26,11]

La adición del MCM-41 en una matriz de alúmina a dado resultados muy interesantes, ya que no solo se incrementan las propiedades mecánicas, sino que se ha observado que la estabilidad hidrotérmica del Al-MCM-41 es mayor cuando contiene menor número de centros ácidos, es decir cuando es menor el contenido de aluminio [18,23,26], desafortunadamente en esos casos es catalíticamente menos activo [15,23].

Por otra parte la incorporación del material mesoporoso MCM-41 en la matriz de alúmina produce un incremento en el área superficial del soporte [18,23], mientras la γ -alúmina sola tiene un área superficial de $187 \text{ m}^2/\text{g}$, cuando se incorpora 10% en peso de MCM-41 a la matriz de γ -alúmina, el área superficial se incrementa hasta $210 \text{ m}^2/\text{g}$ y cuando se incorpora 30% en peso de MCM-41 hasta $277 \text{ m}^2/\text{g}$. Por otro lado, al sintetizar catalizadores NiMo soportados con Al-MCM-41, incorporando primero el Ni y luego el Mo, se observa un aumento en la

conversión de tiofeno, con respecto al catalizador soportado en alúmina pura, a medida que se incrementa la proporción de MCM-41 en el soporte, como se muestra en la siguiente tabla [23].

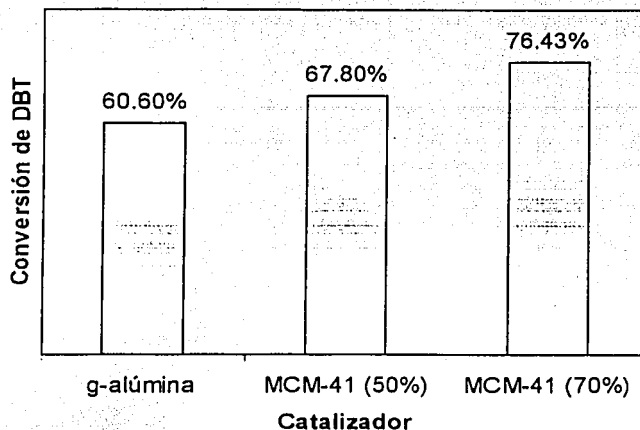
TABLA 5.2.- *Actividad Catalítica de Catalizadores Mo y NiMo.*

Catalizador	Conversión de Tiofeno
NiMo/Alúmina	10.0%
NiMo/Alúmina-MCM-41 (10%)	12.5%
NiMo/Alúmina-MCM-41 (30%)	14.5%

Esto hace pensar que al modificar el soporte de γ -alúmina por medio de la incorporación de MCM-41, se incrementa la actividad de hidrodesulfuración en catalizadores de NiMo. Lo que impactaría en el consumo de hidrógeno en el proceso de hidrodesulfuración a nivel industrial, convirtiéndose en una alternativa atractiva.

De igual forma Ramirez y colaboradores realizaron pruebas con un catalizador CoMo soportado en matriz de γ -alúmina y MCM-41 para hidrodesulfuración del Diesel. Realizaron tres tipos de catalizadores, uno con un soporte con 30% en peso de MCM-41, otro soporte con 50% en peso de MCM-41 y otro más con 70% en peso de MCM-41, y uno solo con γ -alúmina para realizar la comparación. Resultando evidente que la actividad catalítica aumenta conforme se incrementa el contenido de MCM-41 en el catalizador. Por ejemplo, se obtuvo un 60.6% de conversión de DBT con el catalizador soportado solo con γ -alúmina, mientras se obtuvo un 67.8% y 76.43% de conversión de DBT, respectivamente,

con los catalizadores cuyo soporte contiene 50% y 70% de MCM-41 ver figura 5.2.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

FIGURA 5.2.- Conversión de DBT sobre catalizadores con diferente contenido de MCM-41.

Para mejorar la estabilidad hidrotérmica se ha incorporado a la estructura del MCM-41 algunas especies polivalentes, tales como el lantano[27].

La adición de lantano al MCM-41 no modifica de manera importante su estructura porosa, aunque se ha encontrado que la presencia de lantano contribuye de forma mínima a la estabilización del MCM-41 [27].

La dirección más exitosa para incrementar la estabilidad de estos sólidos consiste en incrementar el espesor de las paredes de los poros. En este sentido han sido exigidos tamaños de poro por arriba de 20 Angstrom, resultando en una buena estabilidad térmica. Desafortunadamente, la estabilidad hidrotérmica de las

muestras resultantes no fue corroborada. Por lo que parece que se logrará un incremento en la estabilidad hidrotérmica si son sintetizadas muestras de MCM-41 con paredes más ordenadas [15].

5.2. Análisis del comportamiento de las zeolitas en hidrodesulfuración.

Las zeolitas han tenido éxito debido a su cristalinidad, alta área superficial, capacidad de adsorción, acidez, estabilidad y distribución uniforme de tamaño de poro, lo cual permite la selectividad por la forma. A pesar de estas propiedades catalíticas tan idóneas, estas no pueden ser utilizadas para la desulfuración profunda porque la zeolita es una material microporoso (diámetro de poro de 20 Angstrom).

Se han llevado a cabo diversas investigaciones para identificar como se desarrolla la difusión de las reacciones en los poros de las zeolitas, siendo este el principal problema para la utilizar las zeolitas en la HDS profunda [7,28].

Los catalizadores soportados en zeolita en los que el metal ha sido incorporado por intercambio iónico han tenido éxito al llevar a cabo la reacción de hidrogenación. Pero para sintetizar catalizadores para hidrodesulfuración, este método no ha sido exitoso [29].

Otras técnicas para la preparación de catalizadores soportados en zeolita han sido utilizadas, como la humedad incipiente y la impregnación húmeda. Sin embargo, la incorporación y estabilización de la fase activa en la zeolita, ha sido limitada por la microporosidad del soporte.

Cid et al [30] encontraron que la impregnación convencional de las zeolitas NaY usando soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio deposita el molibdeno sobre la superficie debido a los pequeños diámetros de poro de la zeolita, a través de los cuales los oxianiones o complejos neutros no pueden penetrar con la presencia de agua.

A pesar de ello Fierro et al [31] fueron capaces de redispersar las especies de molibdeno en los poros de la zeolita NaY por medio de descomposición térmica, han sido reportados problemas para la redispersión completa de las especies de molibdeno [32,33] atribuyeron la sulfuración incompleta a las fuertes interacciones entre la zeolita ácida y el molibdeno.

Aunque los catalizadores preparados por descomposición de carbonilos de metal como el $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mostraron un mejor comportamiento para la sulfuración [34,36], se observaron actividades menores para la HDS del benzotiofeno [39], es probable que se deba a los problemas de difusión en la reacción.

Los problemas difusionales que existen en las zeolitas, también se presentan en la acetalización de aldehídos con diferentes tamaños, por ejemplo:

- n-heptanol.
- 2-fenilpropanol.
- Difenilacetaldehído

Dicha reacción fue realizada en diferentes catalizadores. En un microporoso (zeolita HY) y un mesoporoso con alto intervalo de ordenamiento MCM-41-silica-alumina.

En este caso se observó una vez más que cuando se trabaja con reactivos de menor tamaño, la zeolita es el catalizador más activo. Sin embargo, cuando el tamaño del aldehído es mayor, las restricciones difusionales impuestas por los poros de la zeolita, provoca una disminución en la conversión de la reacción; mientras en el caso del catalizador soportado en MCM-41, el tamaño del aldehído no impacta de manera significativa el desarrollo de la reacción, debido a que no tiene problemas cuando están involucrados reactivos y productos voluminosos, lo cual es muy importante para evitar, o por lo menos aminorar, la desactivación de los catalizadores durante el proceso.

La acetalización de los compuestos más voluminosos, como los difenilacetaldehídos es un buen ejemplo de la importancia de la rápida difusión de los productos para aminorar la desactivación del catalizador.

Para este caso la zeolita HY, se envenena rápidamente debido a los productos que no son capaces de difundirse hacia fuera de las cavidades, resultando en conversiones no mayores a 60%.

Por el contrario en el caso del catalizador soportado en MCM-41, aún cuando la relación inicial es ligeramente menor, el envenenamiento de los catalizadores es menor que en el caso de

la zeolita HY y por consecuencia, prácticamente se obtiene 100% de conversión.

También se han estudiado catalizadores soportados en zeolitas ácidas para isomerizar especies refractarias de azufre tal como el 4,6-DMDBT para producir isómeros más reactivos, como por ejemplo 2,8 o 3,7-DMDBT [37,38,40,41]. Tales sistemas, sin embargo, son limitados debido a la excesiva hidrodesintegración que es causado por la función ácida.

Isoda et al [37] observaron que los productos principales de la conversión del 4,6-DMDBT sobre un catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃/zeolita NY presentan reacciones de hidrodesintegración. Aún el solvente, n-decano, utilizado en este estudio fue desintegrado de una manera significativa. Tal desintegración redujo significativamente el rendimiento de producto y su número de cetano de los combustibles de los destilados intermedios.

En los últimos años se ha venido desarrollando un nuevo uso de las zeolitas como soporte y fase activa de los catalizadores de hidrodesintegración e hidrotratamiento. Ello se debe al hecho que los sulfuros de metales de transición soportados sobre zeolitas presentan una actividad intrínseca para reacciones de hidrotratamiento comparable o superior a la de los catalizadores comerciales de Co(Ni)Mo/Al₂O₃ [42,43,44].

La adición de zeolitas a los catalizadores convencionales de hidrotratamiento, bien bajo la forma de catalizadores mixtos o como soporte mixto [45,46], que después es impregnado con las fases activas [7,38], normalmente aumenta la actividad de los

catalizadores sulfurados de CoMo o NiMo soportados sobre Al_2O_3 [42,45,46], permitiendo así la HDS de los compuestos de azufre más refractarios, como son los DBT sustituidos en posiciones 4 y 5 [7,38,42].

Para este tipo de catalizadores bifuncionales es determinante el método de preparación para las propiedades finales del catalizador.

La importancia del método de preparación se ha estudiado sobre los sistemas Ni y CoMo soportados sobre zeolitas [42,47].

A pesar de la importancia que poseen los catalizadores NiW/ Al_2O_3 , se han realizado pocos estudios acerca de los sistemas análogos W y NiW/zeolita [42], aunque no hay que perder de vista que los catalizadores NiW no han sido estudiados detalladamente.

Su alto costo y la dificultad de sulfurar los precursores oxidados del Wolframio son una limitante [48,49]. A pesar de que la adición del Ni facilita la sulfuración del Wolframio.

R. Cid et al realizaron hidrodesulfuración del Tiofeno en este tipo de catalizadores [42] a partir de una zeolita ultraestable USY, en los que se encontraban microporos y mesoporos, se reporta que el catalizador NiW fue el que tuvo mayor actividad, debido a que el Wolframio fue incorporado en forma de especies ya sulfuradas y también a su localización mayoritaria en los mesoporos.

Sin embargo, en este trabajo no se realizaron pruebas con otro tipo de catalizador, por ejemplo uno comercial soportado en alúmina, por lo cual no es posible determinar si el comportamiento exhibido por el catalizador soportado en la zeolita USY es mejor que el catalizador comercial.

Existe diversa información que sugiere que las zeolitas no son efectivas para la hidrodesulfuración de las especies refractarias del diesel, debido a su microporosidad. Sin embargo, el diámetro de los poros de las zeolitas pueden ser incrementados por dealuminación, los mesoporos resultantes son esencialmente aglomeraciones de un gran número de defectos en un área muy reducida y, por ende, hay ausencia de uniformidad en el tamaño de poro y funcionalidad catalítica [15,26].

5.3. Análisis de la Titania en su aplicación a la hidrodesulfuración.

En los años recientes, se ha incrementado el número de estudios de materiales cerámicos y sus aplicaciones. Este es el caso de la titania.

Como se explico con anterioridad, la fase catalíticamente activa es la anatasa, mostrando resultados prometedores. Este material tiene baja área superficial ($60-130 \text{ m}^2/\text{g}$) y volumen de poro ($0.05-0.60 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Como se explico con anterioridad, la principal desventaja de la titania es que la fase activa, la anatasa, presenta muy baja estabilidad térmica [50], una alternativa para superar esta

carencia es la adición de modificadores, los cuales desplazan a temperaturas más altas la transición de la fase anatasa a rutilo [51], ya que la adición de modificadores como el Cerio y/o Lantano, además dificulta el crecimiento de las partículas lo que retarda el cambio de la fase anatasa a rutilo [51].

Por otra parte se encuentra la posibilidad de recubrir alúmina con titanía [50], para mejorar sus propiedades térmicas y morfológicas.

El comportamiento catalítico de la titanía en la HDS de los compuestos azufrados del Diesel (DBT, etc.), se sabe que para la hidrodesulfuración de tiofeno los catalizadores de molibdeno soportados sobre titanía son 4.4 veces más activos por átomo de Mo que los soportados en alúmina [51]. Este comportamiento se ha tratado de explicar sobre la base de una promoción electrónica de las fases de molibdeno por la titanía, similar a la naturaleza del Cobalto [51]. Además los catalizadores de Mo soportados sobre titanía, tienen actividades más altas en hidrodesulfuración de DBT que aquéllos soportados en alúmina [51]. Además Schachat et al [50] han logrado 60.45% de conversión de hidrodesulfuración de DBT [52] en catalizadores con 50% en peso de Co-Mo, en titanía modificada con Lantano, en ese trabajo también se modificó la titanía con Cerio. Todo esto hace pensar que estos catalizadores podrían ser utilizados en hidrodesulfuración profunda del diesel.

Sin embargo, al analizar la literatura, es evidente que si la titanía se pretende utilizar para hidrodesulfuración del diesel, deberá ser preparada por el método sol-gel,

desafortunadamente, no es viable la utilización de este proceso a nivel industrial, debido a las reacciones de hidrólisis y policondensación de alcoxidos de titanio que se debe llevar a cabo, para la obtención de titania, lo cual hace difícil su preparación aún a nivel laboratorio, reflejándose en problemas para el control e implementación a gran escala, esto hace que la titania pierda, la ventaja adquirida por su actividad catalítica, con respecto a la alúmina.

5.4. Perspectivas de la arcillas pilareadas para la hidrodesulfuración.

A medida que se incrementa la necesidad de sustituir los catalizadores comerciales soportados en alúmina para la hidrodesulfuración del diesel, se estudian diferentes alternativas de soportes, tal es el caso de las arcillas. La revisión hecha por Luck [48,53] de soportes alternativos para la hidrodesulfuración, y de manera general en la literatura, poco se habla del empleo de arcillas; sin embargo Luck plantea que serían menos activas que la alúmina para la hidrodesulfuración. Aunque, se ha reportado que las arcillas podrían presentar actividades catalíticas comparables a los catalizadores empleados de manera comercial [54].

Alvez et al [48] realizaron pruebas de actividad catalítica de la HDS de tiofeno sobre NiW/arcilla pilareada. Se observó que en todas las pruebas los catalizadores se desactivan en aproximadamente 100 minutos. Este mismo fenómeno se ha observado en catalizadores de Ni y NiW soportados sobre zeolitas [42], lo cual esta relacionado directamente con la acidez y las

propiedades texturales (como se presenta en el apartado de este capítulo para las zeolitas).

La principal desventaja para pilarear las esmectitas naturales y sintéticas con diversas soluciones de intercalación es el intervalo de tiempo en el que se lleva a cabo la intercalación de las especies policatiónicas, que va desde 3-20 horas [15]. Para contrarrestar este problema Fetter y colaboradores [55,56] realizaron experimentos empleando microondas para el proceso de intercalación, logrando reducir el tiempo de intercalación de 2-15 minutos.

Se han realizado estudios para pilarear arcillas con especies de aluminio, por métodos convencionales y por irradiación de microondas [55], dando como resultado que la distancia interlaminar de las arcillas no presenta variaciones en los métodos de síntesis, sin embargo el área específica presenta valores de 20% a 30% mayores para las arcillas pilareadas mediante irradiación de microondas, además se presentó una distribución más homogénea de pilares, lo cual genera estructuras más estables.

Por otra parte, se realizaron pruebas de actividad catalítica de la hidrodesulfuración del gasóleo, comparando la actividad del CoMo-arcilla con la de CoMo-Alúmina, dando como resultado una mejor actividad del catalizador soportado en alúmina.

A pesar de que la irradiación por microondas es una buena alternativa para evitar los problemas en la preparación de

las arcillas [55], se debe analizar si este método de preparación de las arcillas pilareadas podría llegar a ser viable para su uso a nivel industrial. Además, como se expuso anteriormente, serán de gran interés los nuevos materiales pilareados ya que combinan porosidades bien definidas, en el rango de 30-60 Angstrom (mesoporos formados por el ordenamiento de las capas), y 12 Angstrom (correspondientes a las galerías entre los pilares), y 4-7 Angstrom (poros en la capa potencialmente microporosa), además de que incrementaran la estabilidad de los materiales.

Con esto, se han abierto nuevas posibilidades para sintetizar materiales pilareados, la cual debe permitir diseñar un catalizador con poros regulares del intervalo micro a mesoporoso, y adaptarlas a las necesidades catalíticas, ya que las arcillas pilareadas se pueden obtener diferentes acideces, por ejemplo, las asociadas a los pilares y a las capas laminares.

5.5 Aplicación del nuevo material mesoporoso KIT-1 en la hidrodesulfuración del diesel.

Es importante señalar que un nuevo tamiz molecular mesoporoso, con estructura desordenada tridimensional, denominado KIT-1, se ha utilizado como soporte para la HDS del tiofeno. Obteniéndose resultados importantes, por lo cual analizaremos brevemente los trabajos, pocos hasta ahora, realizados sobre este nuevo material.

Las características principales del material mesoporoso KIT-1 son su elevada alta área superficial, canales de poros uniformes, además su estructura porosa es una red tridimensional, más parecidos a canales tipo "gusano", siendo esta su principal ventaja.

El material mesoporoso KIT-1 ha sido preparado agregando varios poliácidos orgánicos a los materiales de síntesis del MCM-41 [57,58]. Por ello las propiedades morfológicas del KIT-1 [59] son similares cuantitativamente a las del material MCM-41, tal y como se ilustra en la tabla 5.3.

TABLA 5.3.- Propiedades Morfológicas del Material KIT-1.

Soporte	Diámetro de Poro (Angstrom)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Área Suprficial (m ² /g)
KIT-1	30.8, 33.9	1.02	1021, 948
MCM-41 ⁽¹⁾	20 - 100	0.40 - 1.70	700 - 1200

(1) Datos obtenidos de la tabla 5.1

La forma de las isotermas de adsorción de nitrógeno del material KIT-1 es semejante a la forma de las isotermas de adsorción del material MCM-41, excepto para la primera histeresis a baja presión relativa, la cual es más pequeña para el caso del KIT-1, esto se debe a la estructura porosa tridimensional del material KIT-1 [59].

Para determinar el efecto de la red porosa tridimensional del material KIT-1 en la actividad catalítica, Yue y colaboradores [57] realizaron pruebas de actividad catalítica para la hidrodesulfuración del tiofeno empleando catalizadores

de Ni, Mo y NiMo soportados en KIT-1, MCM-41 y zeolita NaY (cuya estructura también es tridimensional). Los resultados son reportados en la tabla 5.4 [59].

TABLA 5.4.- Conversión de la reacción de hidrodesulfuración del tiofeno con diferentes catalizadores.

Soporte	Catalizador	Carga Metálica (% en peso)	Conversión (%)
KIT-1	MoO ₃ /KIT-1	10	16.5
	MoO ₃ /KIT-1	15	30.4
	MoO ₃ /KIT-1	20	39.2
	NiO/KIT-1	2	6.8
	NiO/KIT-1	4	11.2
	NiO/KIT-1	6	4.6
	NiO/MoO ₃ /KIT-1	NiO(6), MoO ₃ (10)	20.8
MCM-41	MoO ₃ /MCM-41	10	10.3
	MoO ₃ /MCM-41	15	16.1
	MoO ₃ /MCM-41	20	17.1
	NiO/MCM-41	2	0.8
	NiO/MCM-41	4	2.1
	NiO/MCM-41	6	2.8
	NiO/MoO ₃ /KIT-1	NiO(6), MoO ₃ (10)	8.0
ZEOLITA NaY	MoO ₃ /NaY	10	6.3
	NiO/NaY	2	1.8
	NiO/NaY	5.7	3
	NiO/MoO ₃ /NaY	NiO(8.6), MoO ₃ (10)	4.9

En dicha investigación, se observó una buena dispersión de los óxidos metálicos a lo largo de los canales mesoporosos del KIT-1. Cabe mencionar que la actividad de los catalizadores es fuertemente afectada por el bloqueo de los canales unidimensionales [59] con cristales de óxido sin dispersar de

los componentes activos [58,59]. Por ejemplo, el NiO tiene la tendencia a formar pequeños cristales en el soporte, lo cual provoca un mayor bloqueo de los poros.

Los resultados indican que la actividad catalítica del catalizador MoO₃/KIT-1 se incrementa a medida que se eleva el contenido del óxido metálico. Se obtiene 16.5% de conversión con 10% en peso de MoO₃, mientras que con 20% en peso de MoO₃ la conversión es 39.2%. Por otro lado, para el catalizador MoO₃/MCM-41 con carga del 20% en peso la conversión es de 17.1%.

Para la formulación NiO/MoO₃/KIT se incrementa la conversión con respecto a la que contiene 10% de MoO₃, posiblemente asociado con la sinergia existente entre el Ni y Mo.

En el caso del MCM-41 y la zeolita, ocurre lo contrario, el catalizador de la mezcla de óxidos metálicos presentan actividades menores a las de aquellos que solo poseen 10% de MoO₃.

El trabajo realizado por Yue y colaboradores [59], hace suponer que la red estructural del KIT-1 reduce de manera significativa el riesgo de bloqueo de los catalizadores, además de facilitar el transporte de los reactivos y productos de la reacción catalítica. Por lo cual el material KIT-1 se convierte en una alternativa importante para el desarrollo de nuevos catalizadores.

5.6. Bibliografía.

- [1] Turaga, U.T. MCM-41 as support for deep desulfuration catalysts, Ph.D. Candidacy. University Park, USA.
- [2] Ma, X., K. Sakanishi, I. Mochida. Industrial Engineering & Chemistry Reseach. 33(1994)218.
- [3] Givens, E., P.B. Venuto. Preprints, division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society. 5(1970)A183
- [4] Houalla, M., N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates. AIChE Journal. 24(1978)1015.
- [5] Houalla, M., N.K. Nag, A.V. Sapre, V.H.J. de Beer, B.C. Gates. Journal of Catalysis. 61(1980)523.
- [6] Isoda, T., X. Ma, I. Mochida. Preprints, division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society. 39(1994)584.
- [7] Lamure-Meille, V., E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat. Applied Catalysis A: General. IBL(1995)143.
- [8] Landau, M.V., D. Berger, M.Herskowitz. Journal of Catalysis. 158(1996)236.
- [9] Song, C. Chemistry of diesel Fuels. C. Song, C.S. Hsu and I. Mochida, Eds. New York Taylor Francis
- [10] Whitehurst, D., T. Isoda, I. Mochida. Advances in Catalysis. 42(1998)345.
- [11] Knudsen, K.G., B.H. Cooper, H. Topsoe. Applied Catalysis A: General. 189(1999)205.
- [12] Chadwick, D., M. Breyse. Journal of Catalysis. 71(1981)226.
- [13] Chianelli, R., S.J. Tauster. Journal Catlysis. 71(1981)228
- [14] Stevens, G.C., T. Edmonds. Journal of Catalysis. 71(1981)230.
- [15] Corma, A. Chemical Reviews. 97(1997)2373.
- [16] Corma, A., A. Martínez, V. Martínez-Soria, J.B. Montón. Journal of Catalysis. 153(1995)25.
- [17] Klimova, T., J.Ramírez, J.M. Domínguez. Studies in Surface Science and Catalysis. 117(1998)493.
- [18] Ramírez, J., R. Contreras, P. Castillo, T. Klimova. Applied Catalysis A: General. 197(2000)68-78.
- [19] Song, C., K.M. Reddy. Applied Catalysis A: General. 176(1999)1.
- [20] Sugioka, M., F. Sado, T. Korosaka, X. Wang. Catalysis Today. 458(1998)327.
- [21] Yue, Y., Y. Sun, Z. Gao. Catalysis Letters. 47(1997)167.

- [22] Vartuli, J., W.J. Roth, J.S. Beck, S.B. Mc Cullen. *Molecular Sieves: Science and Technology*. H.G. Karge, Weitkamp, J. New York, Springer Verlag.
- [23] Klimova, T., J. Ramírez, M.A. Calderón, J.M. Domínguez. II Symposium Iberoamericano de Catálisis, Portugal, 1998.
- [24] Beck, J.S., Vartuli, J.C. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1(1996)76.
- [25] Beck, J.S., J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, Kresge, C.T. *American Chemical Society*. 114(1992)10834.
- [26] Corma, A. II Symposium Iberoamericano de Catálisis, Portugal, 1998.
- [27] Ramírez, S.S., J.M. Domínguez. II Symposium Iberoamericano de Catálisis, Portugal, 1998.
- [28] Yitzhaki, D., M.V. Landau, D. Berger. *Applied Catalysis A: General*. 122(1995)99.
- [29] Vasudevan, P.T., J.L. Fierro. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. 38(1996)161.
- [30] Cid, R.F., J. Gil Llambias, J.L. Fierro. *Journal of Catalysis*. 89(1984)478.
- [31] Fierro, J.L., K.C. Conesa, A. Lopez Agudo. *Journal of Catalysis*. 108(1987)334.
- [32] Anderson, J.A., B. Pawelec. *Applied Catalysis A: General*. 99(1993)55.
- [33] Leglise, J., A. Janin, J.C. Lavalley, D. Cornet. *Journal of Catalysis*. 114(1988)388.
- [34] Okamoto, Y., A. Maezawa, H. Kane, T. Imanaka. *Journal of Molecular Catalysis*. 52(1989)337.
- [35] Biz, Sophie, M.L. Occelli. *Catalysis reviews*. 40(1998)329.
- [36] Okamoto, Y., H. Katsuyama. *Industrial Engineering & Chemistry Research*. 35(1996)1834.
- [37] Isoda, T., S. Nagao, Y. Korai, I. Mochida. *Preprints, Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society*. 40(1996)563.
- [38] Isoda, T., S. Nagao, Y. Korai, I. Mochida. *Preprints, Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society*. 40(1996)559.
- [39] Vrinat, M., C.G. Gachet, L. De Mourgues. *Catalysis by Zeolites*. B. Imelik et al (Eds). Amsterdam, Elsevier.
- [40] Isoda, T., S. Nagao, X. Ma, Y. Korai, I. Mochida. *Energy & Fuels*. 10(1996)1078.
- [41] Yumoto, M., K. Usui, K. Watanabe, K. Idei, H. Yamazaki. *Catalysis Today*. 35(1995)45.

- [42] Cid, R., A. López Agudo, S. Bendezú. II Symposium Iberoamericano de Catálisis, Portugal, 1998.
- [43] Cid, R., A. López Agudo. Applied Catalysis A: General. 125(1995)169.
- [44] Cid, R., S. Mendioroz, A. López Agudo. Journal of Catalysis. 141(1995)206.
- [45] Harvey, T. Applied Catalysis A: General. 146(1996)317.
- [46] Kougionas, V., J.L. Portefaix, M. Breysee. Applied Catalysis A: General. 124(1995)153.
- [47] Okamoto, Y.. Studies in Surface Science and Catalysis. 101(1996)503.
- [48] Alvez, G., R. García, R. Cid. II Symposium Iberoamericano de catálisis, Portugal, 1998.
- [49] Morgues, L. Catalysis Today. 4(1988)1.
- [50] Montoya de la Fuente, A. Propiedades estructurales, texturales y ácido-base de óxidos metálicos mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 . Tesis de Doctorado. UAM, México.
- [51] Zanella Specia, R. Síntesis y caracterización de Titania dopada con Ce para su uso como soporte en catalizadores para HDS. Tesis de Maestría. UNAM, México.
- [52] Schacht, P., D. Cedeño, G. Hernández, J. Mendoza, S. Ramírez, L. García. Phase Identification and Catalytic Activity of Co-Mo Supported on Stabilized TiO_2 . En prensa.
- [53] Luck, F. Bulletin Society Chemical Belgium. 100(1991)781.
- [54] Gates, B.C. Chemistry of Catalytic Process. Mc Graw Hill, New York (1979).
- [55] María de Jesús Martínez Ortiz. Síntesis, caracterización y evaluación de arcillas pilareadas como soportes de catalizadores para HDS. Tesis de Maestría. IPN, México.
- [56] Fetter, G., Heredia, G., Bosch, P. Journal of Materials and Chemistry. 6(1996)1857.
- [57] Ahn, W.S., D.H. Lee, T.J. Kim, J.H. Kim, R.Ryoo. Applied Catalysis A. General. 181(1999)30.
- [58] Ryoo, R., J.M. Kim, C.H. Shin. Studies in Surface Science and Catalysis. 105(1997)45.
- [59] Yue, Y., Y. Sun, Z. Gao. Catalysis Letters. 47(1997)167-171
- [60] Reddy, K.M., B. Wei, C. Song. Catalysis Today. 43(1998)261-272.
- [61] Nießen, T.E.W., J.P.M. Niederer, T. Gjervan. Microporous and Mesoporous Materials. 21(1998)67.

- [62] Terres Rojas, E. Formación de Tamices Moleculares Mesoporosos MCM-41. Tesis de Licenciatura. UNAM, México.
- [63] Robinson, W.R.A.M., J.A.R. van Veen, V.H.J. de Beer. Fuel Processing Technology. 61(1999)89, 103.
- [64] Lezama, M.I., G. Sandoval, R. García, R. Silva, J.M. Domínguez. II Symposium Iberoamericano de Catálisis, Portugal, 1998.
- [65] Mochida, I., K. Sakanishi, S. Nagao, T. Isoda. Catalysis Today. 29(1996)185-189.

CAPÍTULO 6.
CONCLUSIONES.

6. CONCLUSIONES.

- El estudio bibliográfico realizado muestra que en forma general los materiales mesoporosos ofrecen grandes ventajas, específicamente el material MCM-41, para ser utilizados como soportes catalíticos para la hidrodesulfuración del diesel.
- Después de comparar la alúmina con diferentes soportes, tal como MCM-41, titania, zeolita, arcilla pilareada, se concluye que el material mesoporoso MCM-41 es el soporte con mayores posibilidades de conformar un soporte "compuesto" con alúmina para sintetizar catalizadores de hidrodesulfuración de especies refractarias.
- La propiedades morfológicas del material MCM-41 son mejores que las de la alúmina. El área superficial del material MCM-41 es 5 veces mayor que la de alúmina.

PROPIEDAD SOPORTE	TAMAÑO DE PORO (Å)	AREA SUPERFICIAL (m ² /g)	VOLUMEN DE PORO (cm ³ /g)
ALUMINA (Al ₂ O ₃)	60 - 120	100 - 280	0,5 - 1,0
MCM-41	20 - 100	700 - 1200	0,40 - 1,70

- Los poros regulares y una mejor distribución del tamaño de poro del material MCM-41 permite que las moléculas reactivas relativamente grandes tengan fácil acceso a los sitios activos del catalizador, al igual que los productos para salir del catalizador.

- La distribución de la fase activa (óxidos metálicos) para la hidrodesulfuración del diesel es mejor en el material MCM-41 que en la alúmina, debido a su gran área superficial. Por lo que pueden soportar cantidades de fase activa mayores a las que se pueden realizar en la alúmina, con lo que se incrementa sustancialmente la actividad del catalizador.
- La mejor dispersión de la fase activa en el material MCM-41 reduce el riesgo de bloqueo de los poros, reduciendo la desactivación del catalizador.
- La acidez del material MCM-41, es adecuada para la hidrodesulfuración de las especies refractarias del diesel, aunque no está totalmente definida su naturaleza, Bronsted o Lewis, ni el papel que juega en la isomerización de especies refractarias a variantes más reactivas (por ejemplo de 4,6-DMDBT a 2,8-DMDBT; 3,7-DMDBT).
- La actividad catalítica, de los catalizadores soportados en material MCM-41, para la hidrodesulfuración de las especies refractarias del diesel es mayor, que la obtenida en los casos donde el catalizador es soportado en alúmina. Debido a la mayor cantidad de sitios activos existentes en los catalizadores soportados en MCM-41.

Recomendaciones.

- Realizar estudios acerca de la naturaleza ácida del MCM-41 y el papel que desempeña en la isomerización de especies refractarias de azufre.
- Incrementar la estabilidad hidrotérmica, ya que esta no es la adecuada. Un camino exitoso para mejorarla ha sido incrementado el espesor de las paredes de los poros y/o adicionando cationes que mejoren esta propiedad.
- Investigar a fondo el material KIT-1, ya que existen pocos estudios acerca de sus propiedades, métodos de preparación y pruebas de actividad catalítica en la hidrodeshulfuración del diesel. Dicha actividad catalítica ha resultado ser mejor que la de catalizadores soportados en MCM-41.

En el futuro, los investigadores deberán estar conscientes que para cumplir con los requerimientos en el contenido de azufre en el diesel (menores a 50ppm), no solo tiene que depender del catalizador, también se pueden modificar las condiciones de operación del proceso de hidrodeshulfuración e incluso desarrollar procesos de hidrodeshulfuración, en los que primeramente se realice un proceso de adsorción, para adsorber selectivamente las especies refractarias de azufre sin afectar los otros componentes del diesel, por último, el diesel adsorbido puede ser hidrotreatado sobre catalizadores de hidrodeshulfuración.