

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN**



**“OBTENCIÓN DE BIOGASOLINAS POR HIDRODESINTEGRACIÓN
CATALÍTICA DE ACEITE DE CÁRTAMO ALTO INSATURADO,
UTILIZANDO CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS SOBRE
MATERIALES MESOPOROSOS”**

Para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta:

Ing. Armando Edgardo Barrón Cruz

Directores de Proyecto:

Dr. José Aarón Melo Banda

Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre

INDICE GENERAL

	Pag.
Resumen	
Abstract	
Introducción	1
CAPÍTULO I	
1. ANTECEDENTES	
1.1 El petróleo	4
1.2 Producción de gasolina	6
1.3 Biogasolina	10
1.4 Aceites vegetales	12
1.5 Material mesoporoso SBA-15	15
1.6 Carburos de metales	21
1.7 Platino	26
1.8 Influencia del Fósforo en los catalizadores metálicos	28
1.9 Ácido trifluorometansulfónico	30
1.10 Hidrodesintegración catalítica	31
CAPITULO II	
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
2.1 Síntesis del soporte	36
2.2 Síntesis de carburos	37
2.2.1 Impregnación del soporte	37
2.2.2 Adición del fosforo	38
2.2.3 Obtención de los óxidos precursores	38
2.2.4 Carburación de los óxidos	39
2.3 Síntesis de los catalizadores de Pt soportado	39
2.4 Síntesis de los catalizadores de TFA soportado	40
2.5 Caracterización de los materiales	42
2.5.1 Difracción de Rayos X	42
2.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido	43
2.5.3 Microscopía Electrónica de Transmisión	43
2.5.4 Fisorción de Nitrógeno	43
2.5.5 Infrarrojo de Piridina	44
2.6 Evaluación Catalítica	44
2.6.1 Activación del catalizador	44
2.6.2 Condiciones experimentales de la reacción	44
2.6.3 Procedimiento de operación	45
2.6.4 Análisis cromatográfico	47
2.7 Propiedades de los productos	50

CAPITULO III	
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES	52
3.1 Difracción de rayos X	52
3.2 Microscopía electrónica de barrido	57
3.3 Microscopía electrónica de transmisión	58
3.4 Adsorción física de N ₂	61
3.5 Infrarrojo de piridina	69
3.6 Evaluación catalítica	76
3.7 Propiedades de los productos	84
CAPITULO IV	
4. CONCLUSIONES	85
Bibliografía	87
Anexo A Técnicas de caracterización	96
Anexo B Esterificación de ácidos grasos	106
Anexo C Determinación de la conversión por GC – Masas	107
Anexo D Calores de reacción de carburos y óxidos de Ni y Mo	112

RESUMEN

El petróleo constituye la fuente de energía más utilizada ya que satisface alrededor del 40% de las necesidades energéticas mundiales. En la actualidad, la cantidad de crudo disponible para su aprovechamiento ha sufrido una notable disminución. En 1979 se alcanzó el máximo de la producción mundial de petróleo per cápita y a partir de los años ochenta por cada barril de petróleo que se descubre en el mundo se han consumido cuatro. Esto hace necesario utilizar fuentes alternas de energía como lo son la energía nuclear, geotérmica, eólica, solar, la que deriva del hidrógeno y los biocombustibles entre otras. Los biocombustibles son aquellos combustibles derivados de la biomasa; la biogasolina, es una mezcla que contiene 90% gasolina fósil y 10% alcohol carburante. A pesar de los múltiples beneficios de este tipo de mezclas, la necesidad de reducir la dependencia del petróleo ha motivado investigaciones en el desarrollo de nuevas tecnologías para obtener combustibles derivados en un 100 % de la biomasa.

En la presente investigación fueron sintetizados compuestos hidrocarbúricos, útiles en el desarrollo de combustibles completamente derivados de biomasa que permitan reducir la creciente contaminación y la excesiva dependencia de combustibles fósiles alrededor del mundo. El “biocombustible” fue sintetizado por medio de la hidrogenación catalítica de una variedad del aceite vegetal de cártamo conocido como alto insaturado. Para mejorar la selectividad y condiciones de operación de la reacción se propone explorar el uso de catalizadores monometálicos de platino, carburos bimetálicos de Ni-W y Ni-Mo, así como materiales de ácido trifluorometansulfónico soportados sobre un silicato mesoporoso denominado SBA-15. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas BET, DRX, IR de Piridina y MET, para conocer sus propiedades texturales, estructurales acidez superficial, etc., y poder explicar su comportamiento en la reacción catalítica de hidrogenación. Los hidrocarburos producidos en la transformación del aceite de cártamo, fueron evaluados por cromatografía de gases para conocer el grado de conversión y la selectividad de los catalizadores hacia la producción de gasolinas. La mayoría de los catalizadores mostraron una selectividad entre el 15 – 25% hacia la fracción de gasolina ($C_5 - C_9$), con una producción de ligeros no mayor al 5%; solamente los catalizadores de ácido trifluorometansulfónico soportado en SBA-15, mostraron una conversión hacia gasolina mayor al 30%, generando entre sus productos, más del 15% de ligeros.

ABSTRACT

Nowadays petroleum is the most used energy source around the world. However, petroleum sources have quickly decreased in last century. In consequence, is absolutely necessary to use alternative sources of energy in order to reduce the excessive dependence on fossil fuels. Because of their low difficult of production, biofuels represent an excellent alternative to produce energy using biomass. At the moment, biogasoline used around the world is a 90% fossil gasoline – 10% ethanol mix. Therefore, many researches have been carried out in order to produce biogasoline free of fossil fuel in a 100% in recent years.

This research tries to make a contribution in development of new ecological gasoline produced by vegetal sources in order to reduce the pollution and excessive dependence on fossil fuels around the world. Biogasoline was synthesized by hydrocracking of unsaturated carthamus oil. Activity, selectivity and operation conditions in the reaction were improved by using platinum, Ni-W and Ni-Mo bimetallic carbides and trifluoromethane sulfonic acid catalysts, all they supported in SBA-15.

Synthesized catalysts were characterized by N₂ physisorption (BET method), X-ray diffraction (XRD), pyridine adsorption using diffuse reflectance infrared and transmission electron microscopy (TEM) in order to explain their behavior in reaction. Products in the reaction were tested by gas chromatography in order to know their selectivity and conversion to gasoline production. Almost all catalysts showed a yield around 15 – 25% to gasoline fraction (C₅ – C₉), and a lights production below to 5%. Only trifluoromethane sulfonic acid catalysts had gasoline and light yields higher than 30% and 15% respectively.

INTRODUCCIÓN

El problema de la contaminación ambiental es un fenómeno que se ha enfatizado en las últimas dos décadas, su origen y causas son muy variadas; en general esta situación es producto de algunos factores entre los que destacan:

- La alta densidad de población de las zonas urbanas
- La concentración de la actividad industrial
- Densidad de vehículos en circulación
- Las condiciones climatológicas y meteorológicas adversas

Resultante de esta preocupación por preservar los recursos que nos ha dado la naturaleza, nace una nueva mística del desarrollo de los países y se origina un fenómeno simbiótico que da origen a un triángulo estratégico: la combinación del productor de los energéticos, el sector que los consume y las normas ambientales que regulan las actividades, para con ello buscar soluciones al problema ambiental y lograr el desarrollo sostenido en las naciones a través del uso de combustibles más limpios y generosos con el medio ambiente.

Al hacer la referencia al crecimiento sustentable de los países, se está considerando a los combustibles como un factor importante dentro del mismo, comprendidos principalmente los utilizados por la industria automotriz, ya que juegan un papel preponderante junto a los de servicio industrial. Los combustibles más utilizados en la actualidad son:

- Las gasolinas
- El diesel
- El gas licuado del petróleo (LPG)
- El gas natural licuado (LNG)
- El gas natural comprimido (GNC)

Los dos primeros son considerados combustibles convencionales y los tres restantes, son identificados hoy en día como energéticos alternos.

Hoy en día las principales emisiones contaminantes provenientes de los combustibles fósiles convencionales son:

- Hidrocarburos (HC)
- Oxidos de nitrógeno (NOx)
- Monóxido de carbono (CO)
- Partículas en suspensión (Pt) Ø
- Oxidos de azufre (SOx)
- Gas de efecto invernadero o dióxido de carbono (CO₂)

Dentro de las estrategias seguidas para reducir el impacto ambiental se han generado mundialmente legislaciones tendientes a reducir las emisiones permitidas de óxidos de azufre y otros contaminantes provenientes de los combustible fósiles (ver tabla I.1); pero la reducción de dichos contaminantes resulta cada vez más difícil y desencadena el uso de tecnologías con costos de operación cada vez más altos para la producción de dichos combustibles.

Tabla I.1 Normas ambientales vigentes en México ⁽⁹⁹⁾

Norma oficial Mexicana	Contaminante que norma	Concentración máxima permitida	Frecuencia máxima aceptable
NOM-020-SSA1*	Ozono	≤ 0.11 ppm promedio en 1h	Ninguna vez al año
NOM-021-SSA1**	Monóxido de carbono	≤ 11 ppm promedio en 8h	Una vez al año
NOM-022-SSA1**	Bióxido de azufre	≤ 0.13 ppm promedio en 24h	Una vez al año
NOM-023-SSA1**	Bióxido de Nitrógeno	≤ 0.21 ppm promedio en 1h	Una vez al año
NOM-025-SSA1**	Partículas suspendidas totales	≤ 210 µg/m ³ promedio en 24h	Una vez al año

Aunado a la problemática ambiental, se encuentra el problema de la potencial falta de abastecimiento de materia prima para el desarrollo de dichos combustibles en un futuro no muy lejano. Algunos análisis muestran que 23 de las 44 naciones productoras de petróleo (que representan el 99 por ciento de la producción global) ya pasaron por su punto de máxima producción. Se estima que la producción en los países que no pertenecen a la OPEP (Organización de Países Exportadores de Petróleo) tuvo su máximo en 2003, mientras que el pico de máxima producción en los estados de la OPEP se espera para el año 2017 (figura I.1).⁽¹⁾

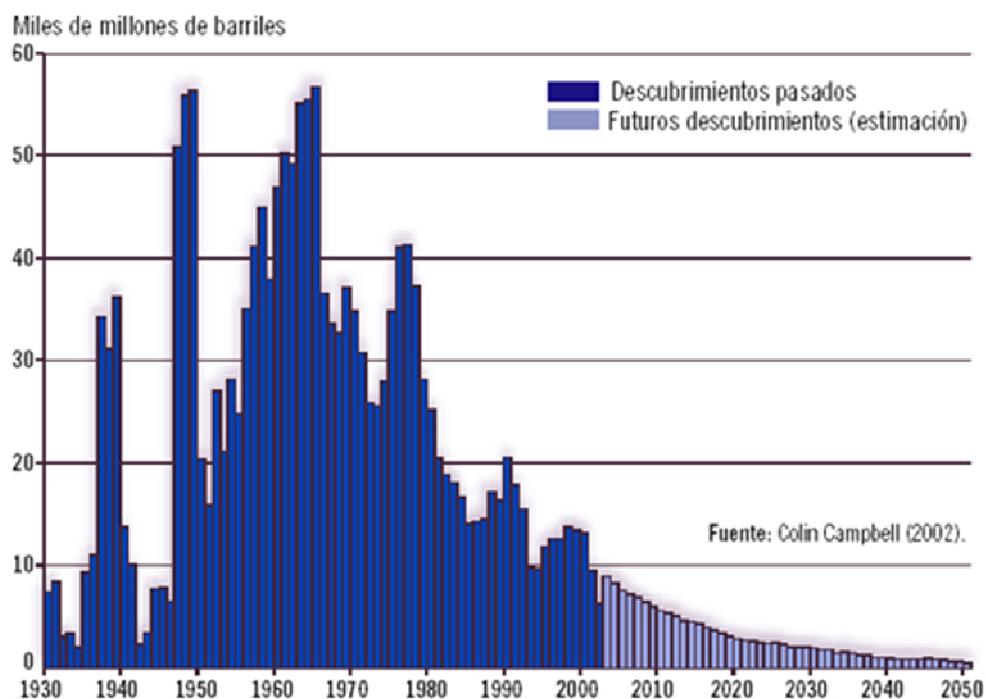


Fig. 1.1 Estimación de las reservas de petróleo en el mundo

A partir del panorama anterior, queda claro que la búsqueda de fuentes y tecnologías alternativas de energía es una de las prioridades mundiales en la actualidad.

CAPÍTULO I

1. Antecedentes

1.1 El Petróleo

El petróleo es la fuente de energía más importante de la sociedad actual. Los aviones, los automóviles y autobuses, gran parte de los ferrocarriles, los barcos, centrales térmicas, etc. dependen de los diversos cortes del petróleo para funcionar. Además, muchos países, como el caso de México basan su economía en la producción y explotación del mismo.

El petróleo es un recurso natural no renovable que aporta el mayor porcentaje del total de la energía que se consume en el mundo. La importancia del petróleo no ha dejado de crecer desde sus primeras aplicaciones industriales a mediados del siglo XIX. Así, el petróleo y su gama casi infinita de productos derivados son uno de los factores más importantes del desarrollo económico y social en todo el mundo. La palabra "petróleo" proviene de las voces latinas *petra* y *oleum*, que significan piedra y aceite, no porque sea aceite de piedra sino por estar aprisionado entre piedras. Este término general abarca la gama de productos comprendidos por un lado entre el petróleo bruto y el gas natural, y por el otro, entre el asfalto y otros hidrocarburos saturados semisólidos emparentados con él. Se ha sugerido que el petróleo bruto procede fundamentalmente de proteínas animales y que el gas natural deriva de materia vegetal alterada. De manera general la formación del petróleo está asociada al desarrollo de rocas sedimentarias, depositadas en ambientes marinos o próximos al mar, y que es el resultado de procesos de descomposición de organismos de origen vegetal y animal que en tiempos remotos quedaron incorporados en esos depósitos.

El petróleo bruto o crudo en estado natural es la mezcla de una gran variedad de compuestos hidrocarbúricos, que difieren mucho de un tipo de yacimiento a otro. Las propiedades físicas del petróleo están directamente ligadas a su composición química; por ejemplo, su densidad y punto de ebullición dependen de su relación C/H, mostrando una menor densidad cuando poseen más átomos de hidrógeno y aumentando su punto de ebullición al aumentar el número de átomos de carbono, ya que mientras mayor sea dicha proporción, mayor será la cantidad de productos pesados que contenga el crudo ⁽¹⁰⁰⁾. La composición elemental promedio del petróleo puede ser alrededor de un 85% de carbono, 12% de hidrógeno y 3% de diferentes compuestos entre los que se encuentran aquellos que contienen azufre (como tiofeno, benzotiofeno, di-benzotiofeno, etc.), oxígeno (como furanos, éteres cíclicos, ácidos carboxílicos, etc.), nitrógeno (pirrol, indol, carbazol, etc.) y varios elementos metálicos (como Ni, V, Fe, etc.).

Las curvas de destilación TBP (del inglés "True Boiling Point", temperatura de ebullición real) distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa. En la figura 1.1 se aprecia el rendimiento que producen por destilación directa hacia diferentes fracciones de hidrocarburos dos crudos de diferente procedencia.

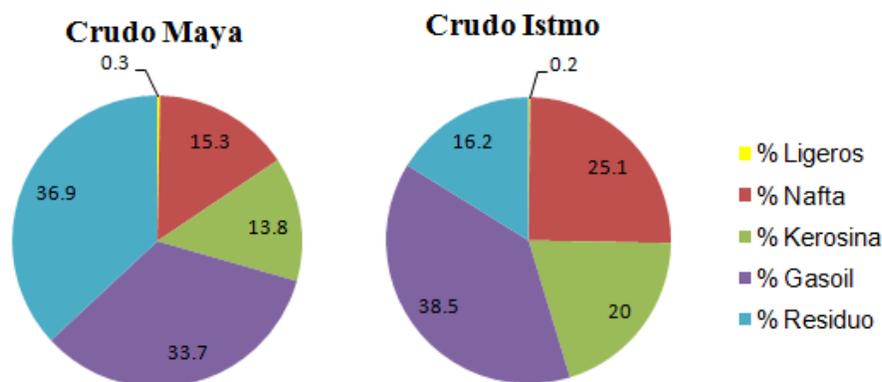


Fig. 1.1 Rendimiento fraccional de la destilación de los crudos Istmo y Maya

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica al petróleo de acuerdo a su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo para diferenciar las calidades del crudo). La tabla 1.1 muestra la clasificación del crudo con base en su densidad y grados API.

Tabla 1.1 Clasificación del crudo de acuerdo a su densidad y grados API ⁽²⁾

Aceite crudo	Densidad (g/ cm³)	Densidad °API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

1.2 Producción de gasolina

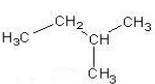
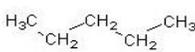
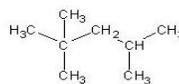
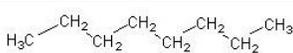
A Principios del siglo XX, la obtención de gasolina de calidad era cuestión de suerte. La naturaleza proporcionaba los ingredientes, casi siempre parafinas (hidrocarburos lineales y cíclicos), pero diluidos con otros componentes del petróleo crudo. En la actualidad la gasolina es un producto sintético. Las principales razones son las siguientes:

- Los crudos tienen un máximo de 25-30% de gasolina natural con números de octano que van de 40 a 60, los cuales son demasiado bajos para usarse en los motores modernos de combustión interna, (el número de octano representa una medida de la resistencia que presenta un combustible a detonar prematuramente al ser comprimido dentro del cilindro de un motor).
- La cantidad de gasolina primaria o natural contenida en los crudos es insuficiente para satisfacer la gran demanda que requieren los millones de vehículos que circulan diariamente en el mundo entero.

Las dos razones aquí mencionadas plantean el reto para los científicos: ¿cómo remodelar las moléculas para producir más y mejores gasolinas?; sin embargo, a medida que se hacían mejores gasolinas, simultáneamente los diseñadores de automóviles aumentaban la compresión de los motores elevando así su potencia; por lo que ha sido necesario incrementar los índices de octano. En la actualidad las gasolinas comercializadas en México son la Magna (87 octanos) y la Premium (92 octanos).

De un barril de 159 litros de petróleo crudo se logran separar 50 litros de gasolina cuyos componentes tienen de cinco a nueve átomos de carbono ($C_5 - C_9$) y de los 109 litros restantes algunos de los hidrocarburos no son apropiados para usarlos como combustible automotriz, ya sea porque su composición no cuenta con el número de átomos de carbono requeridos por molécula ($C_5 - C_{10}$), o porque sus moléculas son lineales en vez de ramificadas. En la tabla 1.2 se observa claramente la diferencia de octanaje entre una molécula lineal y otra ramificada con el mismo número de átomos de carbón ⁽³⁾.

Tabla 1.2 Número de octano de algunos hidrocarburos que componen la gasolina

Compuesto	Estructura	No. de octano
isopentano		92.6
n – pentano		61.7
isooctano		100
n – octano		-20

Los procesos utilizados para la producción de gasolinas en las refinerías son variados; entre estos se encuentran algunos que buscan incrementar el número de octano en una mezcla de hidrocarburos (procesos de reformación, isomerización y alquilación); y otros cuya función principal es reducir el tamaño de las cadenas de hidrocarburos presentes en una mezcla de crudo, como lo son los procesos de desintegración térmica y catalítica.

La primera utiliza básicamente temperatura y presión alta para romper las moléculas ($T= 400 - 650^{\circ}\text{C}$, $P= 20 \text{ atm.}$). Los hidrocarburos que produce se caracterizan por tener dobles ligaduras en sus moléculas, a las cuales se les llama olefinas y son muy reactivas. Cuando tienen de cinco a nueve átomos de carbono y se incorporan a las gasolinas ayudan a subir el índice de octano; sin embargo, tienen el inconveniente de ser muy reactivas; al polimerizarse, forman gomas que perjudican los motores. Por lo tanto en las mezclas de gasolinas en donde se usan fracciones con alto contenido de olefinas es necesario agregar aditivos que inhiban la formación de gomas. Los procesos de desintegración térmica se usan principalmente para hacer olefinas ligeras, o sea de dos carbonos (etileno), tres (propileno), cuatro (butenos cuando tienen una sola doble ligadura en la molécula y butadieno cuando tienen dos dobles ligaduras), y cinco (pentenos cuando tienen una sola doble ligadura e isopreno cuando tienen dos dobles ligaduras). Las fracciones del petróleo que sirven de materia prima o carga pueden ser desde gasolinas pesadas hasta gasóleos pesados. En estos casos siempre se obtienen también las llamadas gasolinas de desintegración. ⁽³⁾

Los procesos de desintegración catalítica también usan temperaturas y presión para romper las moléculas, pero a condiciones menos severas que en el caso anterior ($T= 120 - 535^{\circ}\text{C}$, $P= 3.5 - 7.0 \text{ atm.}$); esto se debe al uso de catalizadores. El uso de un catalizador adecuado durante un proceso de desintegración, no sólo permite que el proceso trabaje a temperaturas y presiones inferiores sino que también aumentan la velocidad de la reacción. Además actúan como "directores" haciendo que las moléculas se rompan selectivamente; las fracciones moleculares se unen y forman preferencialmente algún determinado tipo de hidrocarburo; por ejemplo, una molécula con 16 átomos de carbono como el hexadecano ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$), puede generar un par de moléculas con 8 átomos de carbono cada una $\text{C}_8\text{H}_{18} + \text{C}_8\text{H}_{16}$ o sea octano + octeno).

Los procesos de desintegración catalítica usan como carga gasóleos (una fracción que contiene de 14 a 20 átomos de carbono en sus moléculas). Las gasolinas obtenidas por desintegración catalítica, en particular las fracciones ligeras, contienen hidrocarburos altamente ramificados, tanto parafínicos como olefínicos; esto, debido a que la presencia del catalizador promueve la formación de isómeros. Estas ramificaciones en las moléculas contenidas en la fracción de la gasolina le imparten un alto índice de octano.⁽³⁾

Los productos formados por desintegración catalítica dependen de las cargas de alimentación; por ejemplo, una carga rica en alcanos lineales, produce parafinas y olefinas, producto de la ruptura carbón – carbón de la cadena lineal; pero si la alimentación es rica en olefinas, la transferencia de hidrógeno propiciada por las dobles ligaduras, da origen a reacciones de isomerización, formando isoparafinas y alcanos lineales en vez de olefinas, incrementándose el número de octano.⁽⁴⁾

Otro de los procesos utilizados en la producción de gasolinas a nivel comercial es el de hidrodesintegración catalítica (hidrocracking). Este proceso es una combinación de la desintegración catalítica y la hidrogenación, y se lleva a cabo bajo presión, la presencia del hidrógeno en este proceso amplía la vida útil del catalizador, ya que reduce sustancialmente la formación de depósitos de carbono sobre su superficie. Industrialmente se utiliza una gran variedad de catalizadores para hidrodesintegración, dependiendo del tipo de carga que se desee tratar y del producto deseado, pero la principal característica de éstos, es la bifuncionalidad⁽⁵⁾. Este tipo de catalizadores poseen una parte hidro – deshidrogenante (generalmente proporcionada por un metal noble o de transición, como platino, paladio, tungsteno o níquel), y otra parte activa en la ruptura de las cadenas de carbono (alúmino – silicatos ácidos, como las zeolitas tipo Y). Los catalizadores de NiMo o NiW soportado en zeolita Y son utilizados comúnmente en este tipo de reacciones. Los catalizadores de paladio o platino soportado en sílice – alúmina o zeolitas Y muestran una mejor selectividad hacia gasolinas, aunque son menos resistentes al envenenamiento por azufre. Algunas de las ventajas del proceso de hidrodesintegración, son su mejor selectividad hacia gasolinas y fracciones ligeras, así como su capacidad de producir gasolinas con mayor índice de octano. El proceso de hidrodesintegración trabaja en un intervalo de temperaturas entre 260 – 425 °C y a presiones que van de los 6,900 a

13,800 kPa. En una refinería moderna los procesos de desintegración catalítica e hidrodésintegración catalítica trabajan en conjunto. ^(4, 5)

1.3 Biogasolina

En la actualidad, los requisitos ambientales para combustibles libres de contaminantes como óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, aromáticos y sólidos suspendidos, han modificado drásticamente los objetivos tradicionales de producción en la industria de la refinación, y en consecuencia, se ha modificado la búsqueda de fuentes alternativas de hidrocarburos, que permitan reducir los contaminantes con una relación favorable costo/beneficio. Por ello, la biomasa y el gas natural, pueden considerarse como materias primas alternativas para sustituir al petróleo. ⁽⁶⁾

Los combustibles derivados de la biomasa reciben el nombre de biocombustibles. La biogasolina utilizada comercialmente es una mezcla de gasolina fósil y etanol carburante. Este último producto proviene de fuentes renovables como la caña de azúcar, la remolacha y el maíz; proveyendo a la gasolina de un compuesto oxigenado que le permite mejorar la combustión en el motor. En el año 2002 se aprobó una ley que obliga al enriquecimiento en oxígeno de la gasolina, por lo que esta debe contener por lo menos un 2% en peso para cumplir con dicha legislación; de esta forma el “bioetanol” puede remplazar como oxigenante al metil ter-butyl éter (MTBE), que es responsable de una considerable contaminación de suelo y del agua subterránea. En la tabla 1.3 se reportan algunas propiedades de tres diferentes mezclas de biogasolina (E10: 10% bioetanol – 90% gasolina fósil, E20: 20% bioetanol – 90% gasolina fósil y E30: 30% bioetanol – 90% gasolina fósil). ⁽¹⁰¹⁾ Para producir el alcohol que se usa como carburante en la mezcla que compone las biogasolinas el producto base se destila en una planta de procesamiento, luego se deshidrata y se desnaturaliza transportándose a las terminales de los distribuidores mayoristas de combustibles, donde se mezcla el alcohol con gasolina corriente para obtener la biogasolina, que es trasladada a las estaciones de servicio para su venta al usuario final. ⁽⁸⁾

Tabla 1.3 Composición y principales propiedades de la biogasolina tres diferentes mezclas de biogasolina ⁽¹⁰¹⁾

Propiedades	E10	E20	E30
No. de octano (RON)	96.3	98.9	101.0
No. de octano (MON)	84.5	86.3	87.6
Densidad 15 °C (g/cm ³)	0.756	0.761	0.764
% peso de azufre	0.011	0.010	0.009
% peso de agua	0.044	0.072	0.072
% peso de etanol	9.7	19.4	28.8
% peso de benceno	2.5	2.2	2.0
% peso de aromáticos	33	29.5	27.1
% peso de carbón	83.52	79.75	76.29
% peso de hidrógeno	13.32	13.3	13.28
% peso de oxígeno	3.48	6.96	10.43
Calor neto disponible (KJ/Kg)	43.47	41.38	40.51

A pesar de los múltiples beneficios de las mezclas entre alcohol y gasolina convencional, el elevado porcentaje de contenido fósil que aún contiene la biogasolina impide que las emisiones de contaminantes que esta produce sean eliminadas por completo. Esto ha provocado en años recientes el surgimiento de investigaciones en el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan obtener biogasolina a partir de aceites vegetales en un 100 %, eliminando de esta manera la presencia de compuestos de azufre y nitrógeno desde la materia prima.

Sang Ooi y col. (2004)⁽⁹⁾, estudiaron el cracking catalítico de aceite de palma utilizando catalizadores de alúmina soportada en materiales mesoporosos del tipo MCM-41 reportando un rendimiento de hasta el 43% en peso de gasolina en los combustibles líquidos obtenidos como productos. *Charusiri y Vitidsant (2005)*⁽¹⁰⁾, estudiaron el hydrocracking de aceites vegetales quemados para producir combustibles líquidos utilizado un catalizador de zirconia sulfatada y obteniendo una conversión global del 24.38% hacia gasolina.

1.4 Aceites vegetales

Desde el punto de vista químico, los lípidos son moléculas orgánicas formadas básicamente por carbono, hidrógeno y oxígeno; pueden contener también fósforo, nitrógeno y azufre. Algunos lípidos, contienen en su composición moléculas de ácidos grasos como lo son el ácido oleico y el linoleico. Otros, como el colesterol, están formados por estructuras de anillos fusionados.⁽¹¹⁾

Los aceites vegetales tienen una proporción lipídica variada dependiendo de su origen y composición en ácidos grasos. Éstos se dividen en Saturados e insaturados, que a su vez se dividen en mono y poli-insaturados. Los ácidos grasos saturados, tienen una longitud de cadena que va desde cuatro (ácido butírico) a 35 carbonos (ácido ceroplástico). Los ácidos grasos saturados más abundantes en la naturaleza tienen 14, 16 o 18 átomos de carbono y dada su estructura, son muy estables (poseen una baja actividad química). Los ácidos grasos insaturados pueden tener de uno a seis dobles enlaces en su cadena, los que tienen una sola insaturación se llaman mono-insaturados, quedando para el resto el término de poli-insaturados. La tabla 1.4 muestra la estructuras de los ácidos grasos más comunes (la nomenclatura se define por ejemplo: C18:2 n-6, lo cual significa que es una molécula con 18 carbonos y 2 insaturaciones, situadas cada 6 carbonos).⁽¹²⁾

Tabla 1.4 Ácidos grasos más comunes ⁽¹²⁾

Estructura	Nomenclatura	Nombre común	Producto natural
	C 10:1 n-1	Caproico	leche de rumiantes
	C 12:1 n-3	Lauroico	leche de vaca
	C16:0	Palmítico	todas las grasas
	C 16:1 n-7	Palmitoleico	nuez, aceites de pescado
	C 18:1 n-9	Oleico	aceites vegetales
	C 18:1 n-7	Vaccénico	grasas de rumiantes
	C18:2 n-6	Linoléico	aceites vegetales (girasol, maíz, soya)
	C18:2 n-3	Linolénico	soya y otros aceites vegetales
	C20:0	Araquídico	Aceite de cacahuete
	C 20:1 n-11	Gadoleico	aceites de pescado

Existen muchas variedades de aceites vegetales, éstas se diferencian entre ellas por los mecanismos de obtención y la estabilidad a altas temperaturas entre otras propiedades. Como ya se ha mencionado los aceites vegetales tienen una composición lipídica variada dependiendo de su composición en ácidos grasos; esta composición, dicta también los tipos de cadena y enlaces C – C, y C – H, que predominan en cada tipo de aceite. El aceite de cártamo alto oleico proviene de una variedad genética natural del cártamo, en la cual su composición de ácidos grasos es diferente a la tradicional, ya que contiene un alto nivel de ácido oleico mono insaturado. ^(12, 13)

La figura 1.2 muestra la composición de ácidos grasos de algunos aceites vegetales entre los que se encuentra el aceite de cártamo alto oleico. ⁽¹⁴⁾

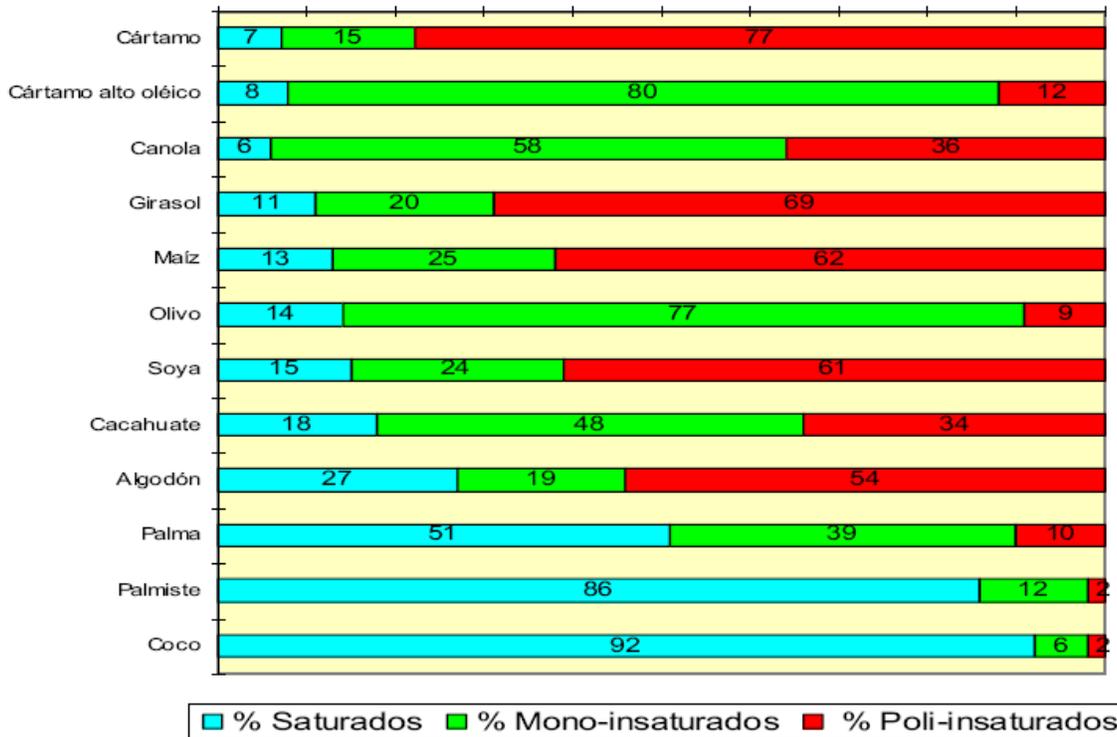


Fig. 1.2 Composición de ácidos grasos en distintos tipos de aceite vegetal

Como se mencionó anteriormente el número de carbonos de un aceite vegetal, así como su estructura, dependen principalmente del contenido de ácidos grasos del mismo. Así, el aceite de cártamo alto oleico tiene una composición en la cual predominan los ácidos carboxílicos del tipo C18:1 (de un 70 – 83%) y C18:2 (de un 9 a un 20%) ⁽¹⁵⁾, teniendo estas cadenas un tamaño adecuado para su uso como materia prima en un proceso de hidrodeseintegración catalítica. ⁽³⁾ En la tabla No. 1.5 se muestra la composición de hidrocarburos en algunos aceites de origen vegetal. ⁽¹⁵⁾

Tabla 1.5 Tipo de cadenas de hidrocarburos presentes en algunos aceites vegetales

Ácidos grasos	Estearina de palma	Aceite de Colza	Aceite de colza (bajo contenido de ácido erúxico)	Aceite de cártamo	Aceite de cártamo (ácido oleico alto)	Aceite de sésamo	Aceite de soja	Aceite de girasol
C6:0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C8:0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C10:0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C12:0	0.1-0.5	ND	ND	ND	ND-0.2	ND	ND-0.1	ND-0.1
C14:0	1.0-2.0	ND-0.2	ND-0.2	ND-0.2	ND-0.2	ND-0.1	ND-0.2	ND-0.2
C16:0	48.0-74.0	1.5-6.0	2.5-7.0	5.3-8.0	3.6-6.0	7.9-12.0	8.0-13.5	5.0-7.6
C16:1	ND-0.2	ND-3.0	ND-0.6	ND-0.2	ND-0.2	0.1-0.2	ND-0.2	ND-0.3
C17:0	ND-0.2	ND-0.1	ND-0.3	ND-0.1	ND-0.1	ND-0.2	ND-0.1	ND-0.2
C17:1	ND-0.1	ND-0.1	ND-0.3	ND-0.1	ND-0.1	ND-0.1	ND-0.1	ND-0.1
C18:0	3.9-6.0	0.5-3.1	0.8-3.0	1.9-2.9	1.5-2.4	4.8-6.1	2.0-5.4	2.7-6.5
C18:1	15.5-36.0	8.0-60.0	51.0-70.0	8.4-21.3	70.0-83.7	35.9-42.3	17-30	14.0-39.4
C18:2	3.0-10.0	11.0-23.0	15.0-30.0	67.8-83.2	9.0-19.9	41.5-47.9	48.0-59.0	48.3-74.0
C18:3	ND-0.5	5.0-13.0	5.0-14.0	ND-0.1	ND-1.2	0.3-0.4	4.5-11.0	ND-0.3
C20:0	ND-1.0	ND-3.0	0.2-1.2	0.2-0.4	0.3-0.6	0.3-0.6	0.1-0.6	0.1-0.5
C20:1	ND-0.4	3.0-15.0	0.1-4.3	0.1-0.3	0.1-0.5	ND-0.3	ND-0.5	ND-0.3
C20:2	ND	ND-1.0	ND-0.1	ND	ND	ND	ND-0.1	ND
C22:0	ND-0.2	ND-2.0	ND-0.6	ND-1.0	ND-0.4	ND-0.3	ND-0.7	0.3-1.5
C22:1	ND	> 2.0-60.0	ND-2.0	ND-1.8	ND-0.3	ND	ND-0.3	ND-0.3
C22:2	ND	ND-2.0	ND-0.1	ND	ND	ND	ND	ND-0.3
C24:0	ND	ND-2.0	ND-0.3	ND-0.2	ND-0.3	ND-0.3	ND-0.5	ND-0.5
C24:1	ND	ND-3.0	ND-0.4	ND-0.2	ND-0.3	ND	ND	ND

ND - no detectable, definido como $\leq 0.05\%$

1.5 Material mesoporoso SBA-15

Desde hace algunos años, ha existido una especial atención (referente a aplicaciones catalíticas) a un tipo de materiales sólidos con características cristalinas a los que se ha denominado zeolitas. Estos materiales se encuentran en la corteza terrestre dentro del grupo denominado *silicatos* (sales de ácidos silícicos), los cuales constituyen el grupo de especies mineralógicas más abundantes y difundidas, poseen un gran valor industrial (minerales de arcilla, micas, granates, etc.) y de otras se obtienen piedras preciosas de considerable valor (topacio, circón, etc.)

Los silicatos contienen esencialmente Si y O asociados a otros elementos (Ca, Al, Fe, Na, etc.). En los silicatos cada átomo de silicio se encuentra rodeado por cuatro átomos de oxígeno, dando lugar a un grupo tetraédrico SiO_4 que constituyen la pieza estructural básica de

todos los minerales de esa clase. Los grupos tetraédricos aparecen entrelazados de diversas maneras, lo que da lugar a la clasificación de los silicatos en *ortosilicatos*, *neosilicatos*, *sorosilicatos*, *ciclosilicatos*, *inosilicatos*, *filosilicatos* y *tectosilicatos*.

De la anterior clasificación, los tectosilicatos son los más ampliamente estudiados y utilizados en la fabricación de materiales catalíticos. Consisten en estructuras tetraédricas en las cuales todos los átomos de oxígeno pertenecen simultáneamente a dos tetraedros SiO₄, los cuales forman redes unidas tridimensionalmente. Si embargo, el diámetro de poro que poseen estos materiales tal como pueden encontrarse en la naturaleza (entre 3 y 10 Å), no permite que sean utilizados en procesos donde intervengan moléculas complejas de mayor diámetro que ellos. Es por eso que se buscó desarrollar una manera de obtener estos tectosilicatos mediante una vía sintética que permitiera moldear los materiales de acuerdo con su aplicación manipulando propiedades importantes como área y diámetro de poro.

La familia de materiales mesoporosos, llamada M41'S despertó gran interés desde su descubrimiento en 1992. Estos materiales son el resultado del ordenamiento de las micelas formadas al poner sílice y solución surfactante en sus condiciones específicas de síntesis. Debido a las grandes áreas de superficie que esta familia presenta hace a estos materiales muy atractivos como soportes para fases activas. Tienen un ordenamiento regular con poros de 2 a 4 nm. Estas estructuras mesoporosas han sido probadas como soportes de ácidos, bases, metales y óxidos metálicos (Verhoef 1999). Sin embargo estos materiales poseen usualmente paredes delgadas resultando en una pobre estabilidad. ⁽¹⁶⁻²⁰⁾

Recientemente, materiales mesoporosos con tamaño de poro más grande y mejor estabilidad comparados con los materiales M41'S, fueron sintetizadas por Zhao y colaboradores en 1998 ⁽²¹⁾ mediante un templete de copolímeros en bloque no iónico: poli(óxido de etileno)-poli(óxido de polipropileno)-poli(óxido de etileno) (Pluronic OEy-OPx-OEy). Estas sílicas mesoporosas llamadas materiales SBA-n (Santa Bárbara Amorphous), exhiben una arquitectura de poro hexagonal (SBA-2, 3, 12, 15) y cúbico (SBA-1,6,16) en 2 y 3 dimensiones. Esta interesante familia de sílicas, muestra poros de hasta 30 nm y son poseedores de una pared más gruesa, lo que los hace más resistentes a las condiciones hidrotérmicas. Por otro lado registran

una estrecha distribución de tamaño de poros en la región mesoporosa (2-30 nm), fruto de su estructura altamente ordenada, una elevada superficie específica (1000-1500 m²/g) y una gran actividad química superficial que permite la fácil modificación de sus propiedades catalíticas y de adsorción (Nishiyama y col. ⁽²²⁾, 1998; Park y col., 2003 ⁽²³⁾).

Generalmente existen varios métodos para el control del tamaño de poro y el tamaño periódico unitario del material mesoporoso en el proceso de síntesis sol – gel, sin embargo hay 3 formas principales:

- 1) Introducción de un agente de hinchamiento dentro del agente estructurante.
- 2) Método de control de condensación del armazón.
- 3) Método de control micelar; el cual está directamente relacionado con la condición de ensamble del surfactante-templante (Yamada T. y col. 2002 ⁽²⁴⁾).

La introducción del método del agente de hinchamiento puede hacer el mesoporo grande, sin embargo, al mismo tiempo esto otorga una posibilidad de destruir la mesoestructura. El método de control de condensación del armazón fue realizado por la modificación de la reacción de hidrólisis del tetraetoxisilano (TEOS) y las condiciones de reacción de condensación del silicato ⁽²¹⁾.

El material mesoporoso de fase hexagonal 2-D SBA-15 de simetría p6mm está formado por arreglos de poros cilíndricos individuales e independientes de diámetros entre 4 y 8 nm, aunque en ocasiones pueden estar interconectados mediante puentes de microporos de diámetro <1 nm, estos cilindros están arreglados como sets de 6 elementos colaterales en empaque hexagonal (tipo panal de abeja). En la figura 1.3 se observa la principal morfología de la SBA-15, que consta de un conjunto de fibras de micrómetros de longitud, compuestos de partículas tipo varillas o partículas de varillas individuales bien definidas ⁽²⁵⁾.

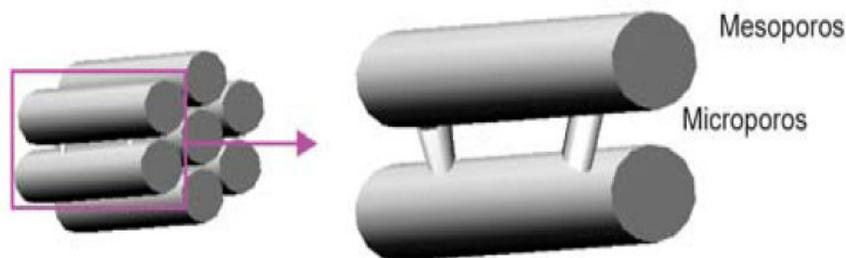


Fig. 1.3 morfología clásica de la SBA – 15

Los sólidos mesoporosos SBA-15, pueden ser fácilmente preparado dentro de una amplia gama de temperaturas (35-130°C) exhibiendo tamaños controlables de poro que se extienden de 2.5 a 30 nm, tienen paredes de poro gruesas (2-6 nm) permitiendo mejorar la estabilidad del material con respecto a otros materiales mesoporosos, además de exhibir una variedad grande de morfologías dependiendo de las condiciones de la síntesis. ^(21, 25)

La preparación de la SBA-15 incluye 4 pasos principales:

- 1) Síntesis del nanocompuesto de polímero orgánico-sílice empleando una fuente de sílice y co-polímero tribloque como agente estructurante directo (templante).
- 2) Añejamiento del compuesto a temperatura elevada en reposo.
- 3) Filtración (opcionalmente con agua) del sólido obtenido.
- 4) Remoción del agente templante por extracción y/o calcinación ^(21, 26).

Galarneau A. y col. (2001) ⁽²⁷⁾ estudiaron la estabilidad térmica y mecánica de sílices micelares templadas hexagonales (MTS por sus siglas en inglés). Encontraron que la estabilidad de los materiales es altamente dependiente del espesor de pared, propiedad controlable ajustando

la alcalinidad y la relación surfactante/sílice durante la síntesis de los mismos. Reportaron además, que la MTS más estable fue aquella con espesor de pared más grande, pero al mismo tiempo el área específica más baja.

Van Der Voort y col. (2002) ⁽²⁸⁾ demostraron al estudiar la SBA-15 que el volumen total de poro, diámetro de poro y la relación micro-/mesoporo puede ser controlada eficientemente por cambios en el tiempo de síntesis, temperatura y la relación TEOS/surfactante. Ellos obtuvieron una contribución de 65% de microporos en el volumen total de poro y un espesor de pared de 5-6 nm considerando que una alta relación TEOS/surfactante contribuye a la adición de microporosidad en los materiales.

Flodström K., y Alfredsson V. (2003) ⁽²⁹⁾ estudiaron los efectos de las longitudes del bloque de los surfactantes Pluronic en la formación de sílicas mesoporosas, descubrieron que la longitud del bloque hidrofílico OE determina la mesoestructura de sílice y tiene influencia en el espesor de pared de la SBA-15. El bloque hidrofóbico OP afecta el diámetro de poro e influye en la habilidad templante, cuanto más grande el bloque OP resultan campos más altamente ordenados y partículas mejor definidas. Por otro lado la temperatura de síntesis tiene influencia en el diámetro de poro, espesor de pared y mesoestructura.

Kleitz F. y col. (2003) ⁽³⁰⁾ estudiaron el comportamiento de calcinación de diferentes materiales de sílice mesoestructurados, entre ellos la SBA-15, encontraron que la remoción del templante se lleva a cabo en un paso principal simple ocurrido a temperaturas relativamente bajas (280 °C) seguido por una eliminación a temperatura más alta (280-400° C) de las especies carbonosas.

Sayari A. y col. (2005) ⁽³¹⁾ encontraron que los puentes de microporos y mesoporos conectados a los canales mesoporosos primarios se forman a temperaturas bajas (60° C) y que al aumentar la temperatura de síntesis los puentes microporosos desaparecen incrementándose los puentes mesoporosos.

Celer E. B. y col. (2006) ⁽³²⁾ realizaron pruebas de estabilidad hidrotérmica en SBA-15 encontrando un incremento gradual en el tamaño de poro principal, un ensanchamiento en el tamaño de poro y una disminución de la uniformidad del tamaño de poro con el aumento del tiempo de tratamiento.

Klimova T. y col. (2006) ⁽³³⁾ estudiaron el efecto de las condiciones de temperatura de síntesis, y temperatura y tiempo de añejamiento de los materiales SBA-15 mediante el empleo de un modelo estadístico de diseño factorial encontrando que un incremento en la temperatura de síntesis y añejamiento afecta de manera positiva el área específica, el volumen total de poro y diámetro de poro y simultáneamente disminuyendo el área microporosa y el espesor de pared. La síntesis de SBA-15 con temperatura de síntesis de 60° C, temperatura de añejamiento de 80° C durante 48 h obtuvo el área específica y el volumen de poro más alto (906 m²/g y 1.3 cm³/g respectivamente) pero el espesor de pared más bajo (3.8 nm).

Vradman L. y col. (2006) ⁽³⁴⁾ mostraron que la microporosidad en las paredes de la SBA-15 puede ser considerada como un defecto inducido de stress de la estructura en la fase sólida. La fracción del volumen de microporo se incrementa con el incremento en el volumen del sólido que depende directamente de la relación sílice/templante, y finalmente que el efecto del tamaño aumenta la microporosidad inducida del templante relacionada con la oclusión parcial de las cadenas de OP en la matriz de sílice.

Zhang W. H. y col. (2006) ⁽³⁵⁾ trabajaron en la reducción del tamaño de poro de materiales SBA-15 por control de las propiedades micelares del Pluronic P-123 (OE₂₀-OP₇₀-OE₂₀) mediante el empleo de un surfactante catiónico como el bromuro de cetiltrimetilamónio (CTAB) y aditivos inorgánicos como NH₄F y KCl. Encontraron una disminución del tamaño de poro de 8.49 a 4.78 nm con el incremento de CTAB, sin embargo esto ocasiona una disminución de la periodicidad del material. La adición de NH₄F mejora la periodicidad y al mismo tiempo agranda el tamaño de poro del material. En contraste, la introducción de KCl mejora el ordenamiento estructural sin efecto evidente en el tamaño de poro.

Yamada T. y col. (2002) ⁽³⁶⁾ encontraron que el tamaño de poros de la SBA-15 es bien controlado por el método de control micelar, el cual está directamente relacionado con la condición de ensamblado de la temperatura de solución (T_s) de 30 a 60° C y que el tamaño de poro del silicato mesoporoso es dependiente de la temperatura de solución en $\sim (T_s - T_c)^{0.2}$ (ver figura 1.4).

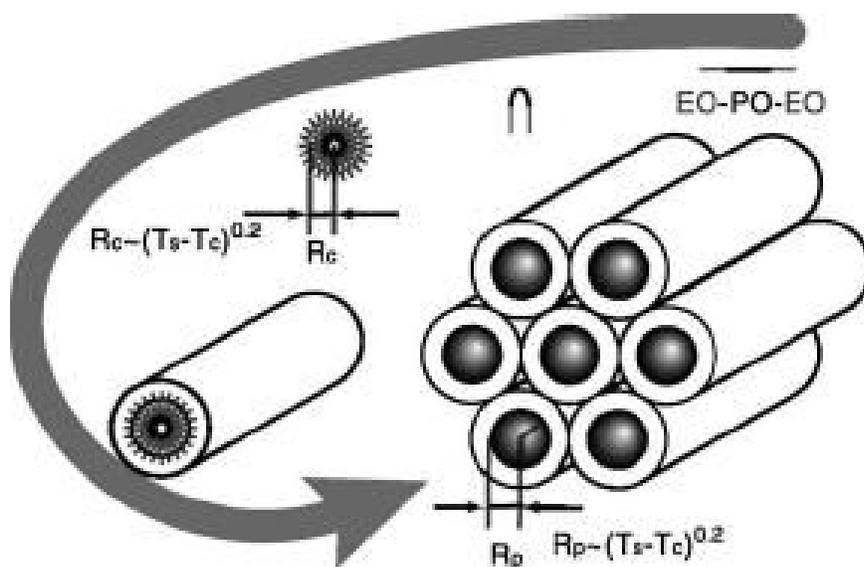


Figura 1.4 Esquema del método de control de micela

1.6 Carburos de metales

La catálisis en carburos de metales es un campo de estudio que inicio en la década de los 80's con el trabajo de Volpe y Boudart, quienes sintetizaron el MoC_x y WC_x a partir del Mo_2N y W_2N , demostrando que el nitrógeno puede ser sustituido por el carbón cuando se reduce en una atmósfera de amoníaco, utilizando el método de temperatura programada obtuvieron áreas específicas arriba de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ⁽³⁷⁾. En los últimos años se ha despertado nuevamente un especial interés por los compuestos cerámicos como los carburos de metales de transición que poseen áreas específicas elevadas; debido a que estos materiales presentan resistencia y actividad catalítica elevadas para su aplicación en procesos de refinación de petróleo. Los carburos de metales son básicamente, metales con átomos de carbón incorporados en posiciones

intersticiales. La mayoría de información disponible acerca de los carburos de metales de transición, se encuentra reportada para los carburos de molibdeno (MoC). En la figura 1.5 se observan las diferencias fundamentales entre carburos, nitruros y sulfuros de Mo ⁽³⁸⁾.

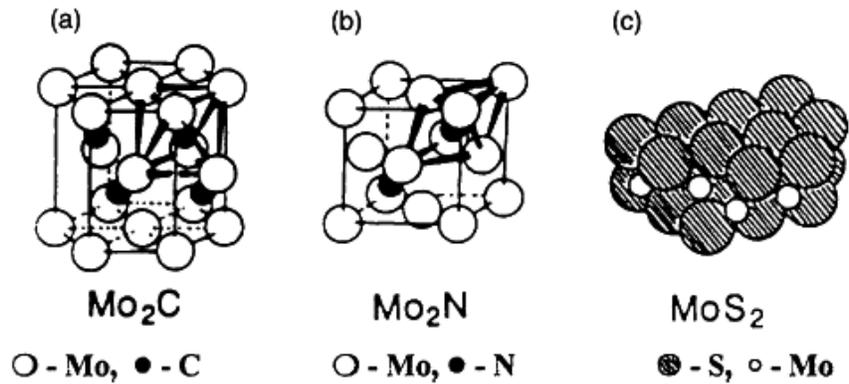


Fig. 1.5 Estructura cristalográfica de Mo_2C , Mo_2N y MoS_2

Los carburos de Mo pueden formar varias estructuras cristalográficas como lo son: la estructura cúbica centrada (cfc), hexagonal compacta (hc) y hexagonal simple (hex) (fig. 1.5). El llenado completo de todos los sitios octaédricos en una cfc da una estructura tipo NaCl común para los monocarburos de metales de transición como VC y NbC, el llenado aleatorio de la mitad de los sitios octaédricos resulta en una estructura de subcarburo como Mo_2C y W_2C ; mientras el llenado ordenado de la mitad de los sitios del prisma trigonal en un enrejado metálico hexagonal forma la estructura WC.

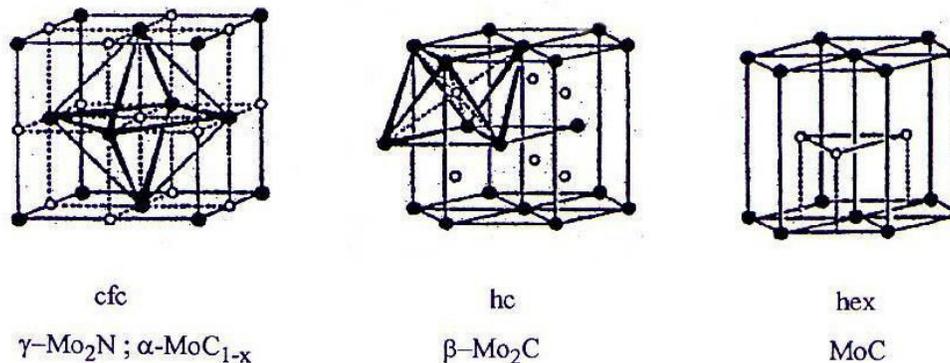


Fig. 1.5 Estructura cristalográfica de diferentes carburos de Molibdeno

Los carburos de metales puros tienen propiedades metálicas; así, los átomos intersticiales de C incrementan la distancia entre los átomos metálicos tal que permiten la disminución de la distancia de la banda d del metal y un carácter metálico más débil. Debido a lo anterior, los carburos metálicos formados de metales en la mitad de la tabla periódica como Mo y W tienen un comportamiento similar al de los metales nobles como el platino ⁽³⁹⁾; consecuentemente, las propiedades de hidrogenación e hidrogenólisis de estos carburos aun se encuentran presentes aunque no tan fuertes.

Li S. y col. (1998) ⁽⁴⁰⁾ investigaron la transformación de óxidos de molibdeno a carburos mediante el método de Reducción a Temperatura Programada (TPR) a través de mezclas de CH_4/H_2 y CO/H_2 , encontraron que sigue una ruta no topotáctica para la formación de $\beta\text{Mo}_2\text{C}$ de estructura *hc*. Afirmaron que para que la síntesis siga una ruta topotáctica requiere que la carburización ocurra en la etapa inicial de la reducción para formar fases intermedias que contengan C a bajas temperaturas.

Choi J. S. y col. (2000) ⁽⁴¹⁾ reportaron que el grado de carburización influencia la densidad de sitios ácidos en la superficie del Mo_2C y que la cantidad de hidrocarburo en la mezcla con H_2 en la carburación es otro factor que afecta la estructura del carburo.

Para que cualquier reacción de hidrotratamiento se lleve a cabo, el catalizador debe ser capaz de adsorber H_2 en su superficie, activarlo y transferirlo a las moléculas de reactante. La figura 1.6, muestra el modelo de oxicarbonitruro de Mo propuesto por Miga y col. (1999) ⁽⁴²⁾. En la representación esquemática de este modelo se aprecia claramente como los sitios ácidos, metálicos y bifuncionales, pueden ser sitios potenciales para la activación de H_2 .

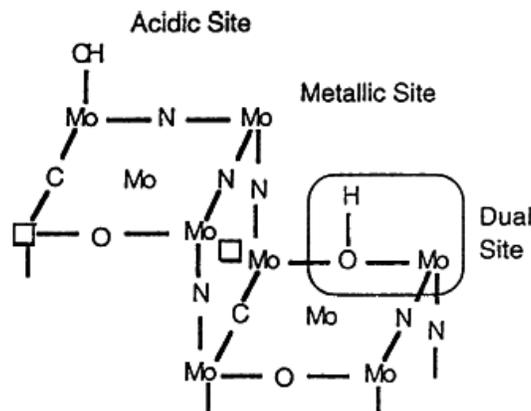


Fig. 1.6 Sitios ácidos (OH), metálicos (Mo) y bifuncionales del modelo (MoO_xN_y)C propuesto por Miga y col.

Rodríguez J. A. y col. (2000) ⁽⁴³⁾ estudiaron la química del SO₂, H₂S y CH₃SH en Mo₂C másicos, encontrando que el carburo de molibdeno es muy reactivo hacia las moléculas que contienen azufre, debido a que es capaz de romper los enlaces S-O, S-H y S-C por debajo de los 300° K. Una comparación de los resultados obtenidos con la literatura reportada indica que la reactividad química del carburo de molibdeno es mucho más grande que la del sulfuro de molibdeno, por lo que concluyeron que la diferencia entre sus reactividades puede ser correlacionada con los cambios en las propiedades electrónicas del Mo en ambos sistemas.

Oshikawa K. y col. (2001) ⁽⁴⁴⁾ sintetizaron ηMo₃C₂, αMo₂C_{1-x} y βMo₂C para la reformación de metano, a partir de MoO₃ como precursor mediante una nitración a 700° C durante 3h en atmósfera de NH₃ y posteriormente una carburización de 700 a 900° C por espacio de 3h en CH₄/H₂. Los resultados indicaron que el ηMo₃C₂ tuvo una mayor actividad en la reformación de metano.

Da Costa P. y col. (2001) ⁽⁴⁵⁾ probaron una serie de catalizadores de Mo₂C y WCo soportados en alúmina dopados con fósforo en reacciones de hidrogenación de propeno y tetralina. Encontraron que los materiales que contenían fósforo obtuvieron la más alta conversión

inicial, la cual aumentaba con el incremento en el contenido de fósforo al favorecer las propiedades de hidrogenación de los carburos.

Xiao T. C. y col. (2001) ⁽⁴⁶⁾ prepararon carburos de CoMo mediante una mezcla mecánica de $\text{Co}(\text{NO}_2)_3$ y óxido de molibdeno a través de la técnica de TPR con $\text{C}_6\text{H}_6/\text{H}_2$. Durante la carburación los óxidos de Co son reducidos a estado metálico y esto cataliza la hidrogenólisis de etano a metano el cual carburiza los óxidos de Mo. El carburo MoC_{1-x} de estructura *fcc* fue la principal fase presente y las partículas de carburo fueron más regulares con el incremento en el contenido de Co.

Hanif A. y col. (2002) ⁽⁴⁷⁾ estudiaron la síntesis de carburos de Mo de alta área específica por TPR de MoO_3 mediante distintas mezcla de metano y etano con H_2 . Encontraron que la mezcla $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ produce el material con más alta área específica y que la presencia de H_2 reduce la cantidad de carbón amorfo depositado en el carburo. Identificaron las fases intermedias y el mecanismo de formación como se observa en la figura 1.7. Finalmente descubrieron que a una temperatura mayor a $800\text{ }^\circ\text{C}$ la velocidad de deposición de grafito y carbón amorfo derivada de CH_4 o CO es mucho mayor que la velocidad de hidrogenación del carbón depositado, causando disminución del área específica por sinterización y deposición de carbón condensado.

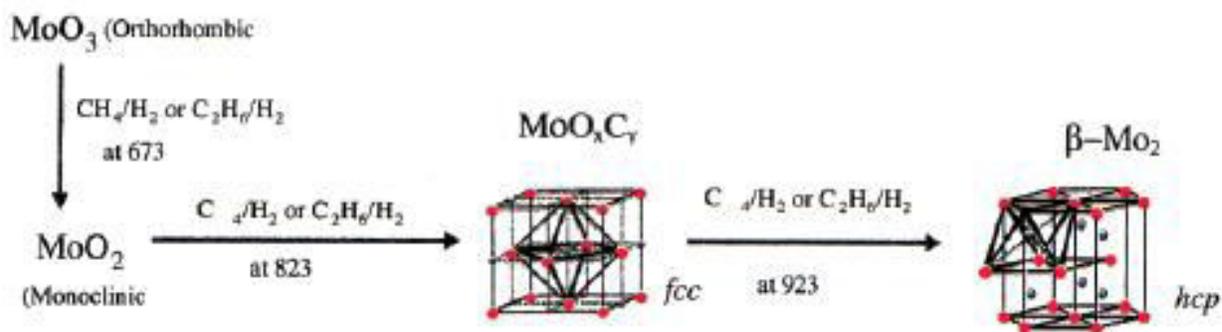


Figura 1.7 Mecanismo de formación de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$

Xiao T. y col (2002) ⁽⁴⁸⁾ sintetizaron series de carburos de molibdeno empleando 10% de C_2H_2/H_2 , para carburar MoO_3 a temperaturas desde 450 hasta 630 °C. Los resultados mostraron que el MoO_3 es primero convertido a MoO_2 y MoC_{1-x} y los cristales del catalizador tienden a hacerse muy pequeños. También encontraron que mediante un tratamiento térmico a 850 °C bajo flujo de N_2 , el MoC_{1-x} con una estructura *cfc*, es convertida a βMo_2C con estructura *hc*. Jung K.

T., y col. (2004) ⁽⁴⁹⁾ estudiaron la conversión directa de MoO_3 a carburos de Mo por TPR con una mezcla de CH_4/H_2 en presencia de un metal de transición como Pt, Pd, Ni, Co y Cu. Encontraron que las cargas de esos metales disminuían la temperatura de reducción del MoO_3 y aumentaba el área específica de los carburos. Descubrieron que la presencia de Pt, Pd o Ni producía el αMoC_{1-x} mientras que Co y Cu formaban el βMo_2C hexagonal, que fue la misma fase obtenida con la ausencia de carga de metales. Los resultados sugieren que la presencia de Co y Cu favorece una ruta de transformación no topotáctica con una fase intermedia de Mo_2C .

Piquemal J. Y. y col (2004) ⁽⁵⁰⁾ sintetizaron carburos de Mo altamente dispersados en MCM-41 mediante la inserción de Mo durante la síntesis del soporte, seguido de una carburación a temperatura programada (TPC) a distintas temperaturas (700-820 °C). Los resultados mostraron que el Mo es introducido en el gel de síntesis como peróxido complejo preservando la mesoestructura y mostrando una alta dispersión de los centros metálicos. Por otro lado concluyeron que para realizar la carburación total son requeridas altas temperaturas (820 °C).

1.7 El Platino

El platino se utiliza mucho en el campo de la química a causa de su elevada actividad catalítica. El platino no es afectado por la atmósfera aun en ambientes industriales con contenido de azufre, además el hidrógeno u otras atmósferas reductoras no son peligrosos para el platino a temperaturas elevadas. El ácido cloroplatínico, H_2PtCl_6 , es el compuesto de platino más importante en la industria de la catálisis. Como catalizador, el platino se emplea en las reacciones de hidro-deshidrogenación, isomerización, ciclización, deshidratación, deshalogenación, oxidación e hidrodeshidrogenación. Otro catalizador importante es el dióxido de platino (PtO_2), que

es un compuesto castaño oscuro insoluble, conocido comúnmente como catalizador de Adams. Otros compuestos de platino utilizados en la industria de la catálisis son, el cloruro de platino (II) (PtCl_2) y el acetilacetonato de platino (II) ($\text{Pt}[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2]_2$), sales metálicas de elevada actividad química, cuya principal limitante en la industria de la catálisis es su elevado costo ⁽⁵¹⁾.

El platino se ha utilizado como fase activa en reacciones de hidrodeseintegración desde el surgimiento de dicha tecnología. En 1988, Myers y Munns utilizaron catalizadores de platino soportado en aluminio-silicatos en reacciones de hidrodeseintegración de parafinas con excelentes resultados ⁽⁵²⁾.

Elangovan y col. estudiaron el efecto de catalizadores bimetálicos de Pt-Pd soportados en sólidos mesoporosos tipo MCM en la hidrodeseintegración e isomerización de cadenas parafínicas; comprobando además el efecto de la adición de una función ácida al añadir aluminofosfatos (APO's) de Mg. Los resultados obtenidos, mostraron un incremento en la actividad de hidrodeseintegración relacionada con la presencia de APO's en los catalizadores bifuncionales ^(53, 54).

Cong Nie y col. (2000) utilizaron catalizadores de Pt soportado sobre AISBA-15, utilizando diferentes relaciones de Si/Al en la isomerización de n-dodecano; la actividad de hidroisomerización de n-dodecano sobre los catalizadores de 1% Pt/AISBA-15, incrementó conforme al número de sitios ácidos en el catalizador. La conversión hacia la formación de cadenas de isómeros en la reacción, alcanzó valores de hasta un 50%, lo cual sugiere que la acidez media del componente Al-Si en los catalizadores utilizados, es suficiente para promover la isomerización de largas cadenas de parafinas ⁽⁵⁵⁾.

Hong Yang y col. (2004) probaron diferentes catalizadores de Pt soportado sobre AIMCM-41 en reacciones de isomerización e hidrodeseintegración de una fracción media de crudo canadiense. La reacción se llevó a cabo a presión elevada de 10.3 MPa obteniendo los mejores resultados a $T = 343\text{ }^\circ\text{C}$. Las conversiones alcanzadas estuvieron alrededor del 20% hacia la producción de nafta ligera y arriba del 50% hacia la conversión de diesel ⁽⁵⁶⁾.

1.8 Influencia del fósforo en los catalizadores metálicos

Los catalizadores industriales de hidrotratamiento, que consisten de sulfuros de metales soportados tradicionalmente en alúmina, a menudo contienen aditivos como fosfatos y fluoruros. Los fosfatos son añadidos como ácido fosfórico o fosfato de amonio en las soluciones de impregnación en la preparación de catalizadores para incrementar la solubilidad de molibdatos para la formación de complejos fosfomolibdatos. Hereshape y Morris en 1953 ⁽⁵⁷⁾ afirmaron que el incremento de fósforo aumenta no solo las cargas de molibdeno que pueden ser obtenidas en un paso simple de impregnación, sino también la actividad de HDS.

Se han propuesto muchas explicaciones para esclarecer la influencia del fósforo en los catalizadores industriales entre las que se pueden citar: mejora la dispersión de los metales, cambios a la morfología de Mo_2S , cambios en la acidez del soporte, modificación química de los sitios activos de Ni y Mo o una mejor resistencia a la formación de coque durante el hidrotratamiento debido a la disminución de la acidez de la superficie del soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Actualmente, 2 explicaciones parecen ser las principales, la primera explicación es el incremento del apilamiento de los enlaces Mo_2S , haciendo más accesibles los sitios de hidrogenación del primer enlace Mo_2S . La otra explicación es la formación de fosfatos de Mo y/o Ni a la orilla del Mo_2S (Prins 2001) ⁽⁵⁸⁾. Algunas investigaciones han encontrado que durante la impregnación y calcinación los fosfatos interactúan fuertemente con el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ formando AlPO_4 , como resultado de esto, los microporos son cerrados, por lo que el área específica y el volumen de poro de los catalizadores decrece con el aumento en el contenido de fósforo, y la estabilidad térmica y mecánica del catalizador aumenta. Así, el soporte obtiene una distribución de tamaño de poro diferente a la original.

Kwak C. y col (1999) ⁽⁵⁹⁾ Estudiaron el efecto del fósforo en la actividad de un catalizador de $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$, encontrando que el fósforo modifica el comportamiento catalítico en 2 formas: produce un incremento de los sitios activos debido a una mejor dispersión del metal, además de un incremento en la acidez de Brönsted.

Furimsky E. en el 2003 ⁽⁶⁰⁾ estudió el comportamiento de los carburos y nitruros metálicos como catalizadores de hidroprocesamiento concluyendo que aún existen muchas posibilidades para mejorar la actividad de estos catalizadores mediante la optimización de los procedimientos de preparación, la combinación de aditivos como el fósforo y el empleo de diversos soportes.

Manoli J. M., y col. (2004) ⁽⁶¹⁾ estudiaron la actividad y los sitios activos de carburos de Mo soportados en alúmina promovidos con Ni, P, en HDS de 4,6 DMDBT. Encontraron que la reacción es de orden cero con respecto al reactivo, siguiendo 2 rutas de reacción: desulfuración directa e hidrogenación siendo la última la dominante. Descubrieron que el P modifica el comportamiento catalítico incrementando la abundancia de especies Mo^{+4} , aumentando el número de sitios ácidos de Lewis y favoreciendo la ruta de desulfuración directa. Por otro lado, el fósforo incrementó el tamaño de partícula de MoS_2 y redujo la superficie específica del catalizador.

Maity S. K. y col. (2005) ⁽⁶²⁾ estudiaron el efecto del fósforo en las propiedades físicas y la actividad en hidrotratamiento del crudo Maya de un catalizador de CoMo soportado en óxidos binarios de alúmina-titania, encontraron que la presencia de fósforo disminuye la presencia de microporos y por lo tanto del área específica. Concluyeron además que el P inhibe la formación de coque durante la reacción.

Santillan y col. (2005) ⁽⁶³⁾ estudiaron el efecto de la concentración de fósforo en carburos y nitruros de NiMo y CoMo soportados en alúmina. Concluyeron que el efecto promotor del fósforo favorecía la dispersión de los metales (Ni, Co y Mo) incrementando el número de especies oxídicas. Observaron que los catalizadores con un contenido de 1.5 % peso de P fueron los más activos en reacciones de hidrotratamiento, y que un contenido mayor al 2% provoca un efecto adverso en el catalizador debido a la formación de fosfatos en la superficie del sólido.

Sandaramurthy V. y col. (2006) ⁽⁶⁴⁾ estudiaron carburos, nitruros y sulfuros de NiMo soportados en γ -Al₂O₃ que contenían fósforo en hidrotratamiento de gasóleo derivado de bitumen Athabasca. El área específica de los catalizadores y el volumen de poro de los catalizadores fue menor a la del soporte puro debido al bloqueo de los poros, por otro lado, los difractogramas no presentaron las fases de nitruros o carburos debido a que son muy pequeñas y se encuentran altamente dispersados.

Sundaramurthy V. y col (2008) ⁽⁶⁵⁾ estudiaron el efecto del fósforo en nitruros de NiMo/ γ -Al₂O₃ sobre las propiedades de hidrotratamiento de un gasóleo pesado derivado de bitumen Athabasca. Encontraron que fósforo incrementa la dispersión de los metales y descubrieron que el nivel óptimo de dispersión se encuentra con un contenido de 1.6 % peso de P. En cuanto a la actividad de HDN, esta se incrementa con la carga de P hasta 1.6 % peso y no fue observado un cambio significativo para valores superiores.

1.9 Ácido trifluorometansulfónico

Un superácido es un ácido con una acidez mayor que ácido sulfúrico al 100%. Los superácidos más fuertes se preparan combinando dos componentes: un ácido de Lewis fuerte y un ácido de Bronsted fuerte. El término superácido fue inicialmente propuesto por James Bryant Conant en 1927 para describir ácidos más fuertes que los minerales. El superácido más fuerte, el ácido fluoroantimónico, es una combinación de fluoruro de hidrógeno y SbF₅. En este sistema, el HF se disocia, uniéndose el fluoruro al SbF₅, formándose SbF₆⁻, el cual es simultáneamente un nucleófilo muy débil y una base muy débil. El protón queda literalmente "desnudo", lo que le da al sistema una acidez extrema. El ácido fluoroantimónico es 1016 veces más fuerte que el ácido sulfúrico puro. Algunos superácidos disponibles comercialmente son el ácido trifluorometansulfónico (CF₃SO₃H), y el ácido fluorosulfúrico (FSO₃H), siendo ambos más de mil veces más ácidos que el ácido sulfúrico ⁽⁶⁶⁾.

El ácido trifluorometansulfónico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), comúnmente denominado como ácido triflico (TFA), es el primer miembro de la familia de los ácidos perfluoroalcanosulfónicos. El TFA es un líquido altamente higroscópico que emana vapores en aire húmedo, formando triflato hidronio, que a temperatura ambiente es sólido. Las excelentes propiedades físicas y químicas del TFA fueron publicadas por Stang ⁽⁶⁷⁾ y Howells ⁽⁶⁸⁾. Su acidez neta medida por el método de indicadores Hammett, es $\text{H}_0 = -14.1$ y atribuida a la acción de la cadena del perfluorocarbono sobre el grupo ácido sulfónico.

En la figura 1.8 se observa una representación de la estructura molecular del TFA, donde se puede identificar un grupo hidrofóbico, debido a la presencia del grupo funcional $-\text{CF}_3$; mientras que la segunda región que posee el grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ es hidrofílica, además se observa el protón ácido de la molécula (H).

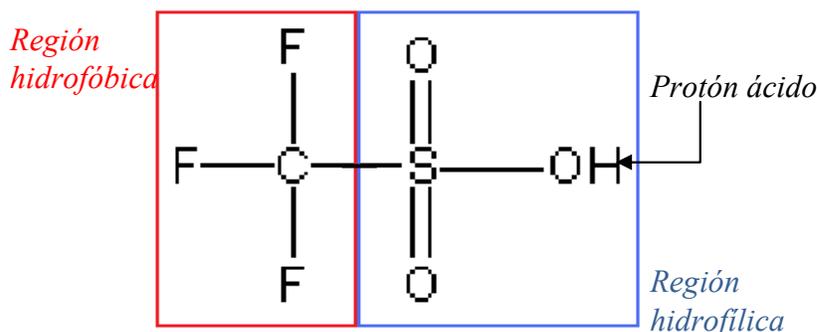


Figura 1.8 Estructura de la molécula de ácido trifluorometansulfónico

1.10 Hidrodesintegración catalítica

El proceso de hidrodesintegración catalítica, representa uno de los más importantes en la industria de la refinación alrededor del mundo. El catalizador convencional utilizado en los procesos de hidrodesintegración es fabricado de metales nobles o sulfuros de metales de los grupos VI y VIII que generalmente son soportados sobre alúmina o Al_2O_3 - zeolitas ⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾. La transformación de los hidrocarburos en los procesos de hidrodesintegración involucra reacciones

en sitios hidrogenantes (hidrogenación y deshidrogenación) y en sitios ácidos (rompimiento, reordenamiento), además se involucran pasos de difusión y migración de productos intermedios de reacción, desde sitios hidrogenantes a sitios ácidos^(71, 72).

Un importante aspecto de los catalizadores de hidrodesintegración es su diámetro de poro, no sólo para favorecer una óptima dispersión de los metales sobre su superficie, sino que también facilitan la difusión de moléculas de cargas pesadas, a través de los poros hacia los sitios ácidos donde ocurre el rompimiento⁽⁷³⁾. Esto constituye un serio problema para los catalizadores del hidrodesintegración basados en zeolitas, ya que su reducido tamaño de poro limita la difusión de moléculas complejas hacia los sitios activos⁽⁷⁴⁾. Es por eso que actualmente se trabaja en el desarrollo de catalizadores con diámetro de poro elevado que puedan igualar la actividad de los catalizadores industriales.

Marten T y col. (1998)⁽⁷⁵⁾, concluyeron que los cambios que se producen en la estructura y las propiedades de los catalizadores afectan a los productos de reacción en procesos de hidrodesintegración de crudo. Utilizaron catalizadores de alúmina convencional variando las relación de 0, 15, 20, 25% de macroporos (MAP), y comparando con un catalizador microporoso. La reacción fue llevada a $T= 425^{\circ}\text{C}$ y una $P= 10.5$ MPa. Se obtuvo como resultado que trabajar con un catalizador de macro poros mejora la actividad en la reacción de hidrodesintegración.

B. Egia y col., en 1998⁽⁷⁶⁾, investigaron las propiedades de los sulfuros de NiMo soportados en zeolitas HY estudiando la hidroconversión de n-decano. Encontraron que a una presión moderada de 3 MPa, los catalizadores se desactivaron a la primera hora de reacción.

Reyes (2002)⁽⁷⁷⁾, encontró que los catalizadores de carburos de Ni-Mo y Ni-W másicos y soportados presentaron mejores propiedades catalíticas que el catalizador industrial de NiMo/Al₂O₃ presentando propiedades altamente hidrodesulfurantes e hidrogenantes. En 2006 dichos materiales fueron sintetizados con un reforzamiento de polímero de acrilonitrilo (PAN) en las paredes del soporte y probados en la reacción de hidrodesintegración de n-octano; se

reportaron conversiones de alrededor del 48% con selectividad hacia la formación de n-butano para el catalizador NiMo/MCM-41-PAN y de alrededor del 55% con selectividad hacia la formación de 2-metilpropano para el catalizador NiW/MCM-41-PAN ⁽⁷⁸⁾.

Assis y col., en 2004 ⁽⁷⁹⁾, estudiaron la hidrogenación de cúmeno en presencia y ausencia de quinolina con un catalizador de NiMo/AlMCM-41. Los resultados obtenidos en ambas condiciones, indicaron que estos catalizadores son muy resistentes al envenenamiento por nitrógeno.

Martial Roussel y col. (2005) ⁽⁸⁰⁾, encontraron que el catalizador sulfuro de NiW/Si-Al en una reacción de desintegración de n-decano, ocurre a través de dos reacciones: Una transformación bifuncional y un rompimiento directo. La hidrogenación bifuncional ocurre paso por paso, los productos de la reacción principal son isómeros ramificados los cuales son transformados muy lentamente en isómeros multiramificados y en productos de rompimiento. Las mediciones del orden cinético confirmaron también que los sitios activos para el rompimiento directo del n-decano son expuestos en los átomos de tungsteno.

Roberto Galiasso y col. (2005) ⁽⁸¹⁾, estudiaron los efectos de desactivación del catalizador de NiMo/Al₂O₃ durante el funcionamiento de un reactor de lecho fluidizado para la hidrogenación de residuos pesados. Este estudio demostró la formación de una capa externa e interna de coque dentro del catalizador, esta capa aumentaba conforme se elevaba la temperatura de reacción, la caracterización indicó que la capa externa que se forma es permeable y está compuesta principalmente de carbón pre-grafítico. El coque depositado dentro de los poros del catalizador, redujo el ordenamiento de la estructura porosa; disminuyendo la velocidad de reacción, e impidiendo la difusión líquida de los reactantes, por lo que la conversión y la selectividad fueron seriamente afectadas y el rendimiento de catalizador fue mucho menor.

Shuangqin y col., en 2005 ⁽⁸²⁾, investigaron la hidrogenación de n-decano utilizando sulfuro de NiW como fase activa soportada en un material AISBA-15, encontrando que este

catalizador es más activo y selectivo hacia productos de isomerización que el catalizador comercial de silica-alúmina.

J. C. Yori y col. (2005) ⁽⁸³⁾, compararon la utilización del Ni y el Pt como promotores de los $ZrO_2-SO_4^{2-}$ en la hidroisomerización y craqueo de n-octano, encontraron que la adición del Ni decrece la actividad ácida del soporte e incrementó la selectividad, principalmente hacia isoparafinas. Y que el platino no modificó la selectividad pero proporcionó estabilidad al catalizador.

Hong Yang y col. (2004) ⁽⁸⁴⁾, estudiaron el efecto de Pt en diferentes soportes: mordenita, arcilla pilareada, arcilla desaluminizada y en AlMCM-41, en destilados medios derivados de un crudo de Canadá. Los resultados mostraron que debido a su estructura microporosa y a su acidez el catalizador de Pt soportado en mordenita da un alto rendimiento de naftas, la arcilla desaluminizada mostró una alta actividad de hidrogenación y rendimiento hacia diesel pero la desventaja de su utilización es que requieren temperatura altas de activación. Por otro lado ellos observaron que los catalizadores de AlMCM-41 y arcilla pilareada presentaron los mejores resultados en la reacción, mostrando conversiones elevadas hacia aromáticos.

Otto. P y col. (1997) ⁽⁸⁵⁾, Demostraron que el catalizador superácido de trifluoruro de boro en ácido fluorhídrico ($HFBF_3$) es altamente efectivo en la hidrodesintegración de aceites bituminosos. Utilizaron un crudo Athabasca extraído del depósito Cold Lake. Las condiciones empleadas en la reacción fueron de $T= 170-190$ °C y una presión de 500 psi, durante 1 hora.

CAPÍTULO II

2. Metodología experimental

Se prepararon tres tipos distintos de catalizadores soportados sobre la sílica mesoporosa SBA-15: carburos bimetálicos de Ni–Mo y Ni–W, con una relación atómica de 0.5, con y sin fósforo al 1.5% en peso; ácido tríflico (TFA) impregnado en 2 diferentes concentraciones, mediante 2 diferentes métodos; así como catalizadores de platino impregnado al 0.5 y 1%, con y sin fósforo. La síntesis de los catalizadores abarcó desde la preparación del soporte, impregnación de las respectivas fases activas y promotores, según el caso, hasta la obtención de los óxidos o carburos. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas como: difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N₂ (método BET), IR de Piridina y Microscopía electrónica de transmisión (MET); siendo evaluados en la reacción de hidrodesintegración de aceite vegetal para la síntesis de biogasolina. En la tabla 2.1 se muestra la serie de catalizadores sintetizados y su nomenclatura.

Tabla 2.1 Nomenclatura de los catalizadores sintetizados

Nomenclatura	Descripción
CNM/S15	Carburo de Ni-Mo soportado sobre SBA-15
CNM/S15P	Carburo de Ni-Mo soportado sobre SBA-15 con P al 1.5% en peso
CNW/S15	Carburo de Ni-W soportado sobre SBA-15
CNW/S15P	Carburo de Ni-W soportado sobre SBA-15 con P al 1.5% en peso
0.5Pt/S15	Pt al 0.5% en peso soportado sobre SBA-15
1.0Pt/S15	Pt al 1.0% en peso soportado sobre SBA-15
0.5Pt/S15P	Pt al 0.5% en peso soportado sobre SBA-15 con P al 1.5% en peso
1.0Pt/S15P	Pt al 1.0% en peso soportado sobre SBA-15 con P al 1.5% en peso
TFA7/S15H	TFA soportado en SBA-15, impregnado en sol'n acuosa (7mmol TFA/g de soporte)
TFA11/S15H	TFA soportado en SBA-15, impregnado en sol'n acuosa (11mmol TFA/g de soporte)
TFA7/S15A	TFA soportado en SBA-15, impregnado en acetona (7mmol TFA/g de soporte)
TFA11/S15A	TFA soportado en SBA-15, impregnado en acetona (11mmol TFA/g de soporte)

2.1 Síntesis del soporte SBA-15

La síntesis del silicato mesoestructurado SBA-15 se llevó a cabo de acuerdo al siguiente procedimiento: el Co-polimero tri-bloque pluronic EO₂₀ PO₇₀ EO₂₀ (F-123) fue agregado a una solución de agua desionizada y HCl con agitación a T= 45 °C, hasta que se disolvió por completo (3-5 horas). Cuando la solución se encontró completamente disuelta, se agregó tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice. La composición molar del gel final fue de: 1 TEOS : 1.34 HCl : F-123 : 115 H₂O.

La mezcla se mantuvo agitando durante 24 hrs. a T= 54 °C. Al término del tiempo de agitación la mezcla se llevó a añejamiento en reposo a T= 90 °C por 24 h en una estufa. Posteriormente se filtró y secó a T= 60-90 °C. Enseguida el material fue calcinado a T= 550 °C en atmósfera dinámica de aire por 6h, para eliminar el agente estructurante orgánico F-123. Este procedimiento se llevó a cabo por el método reportado por Yamada y col. ⁽⁸⁶⁾. En la figura 2.1 se observa claramente el esquema de la síntesis del soporte.

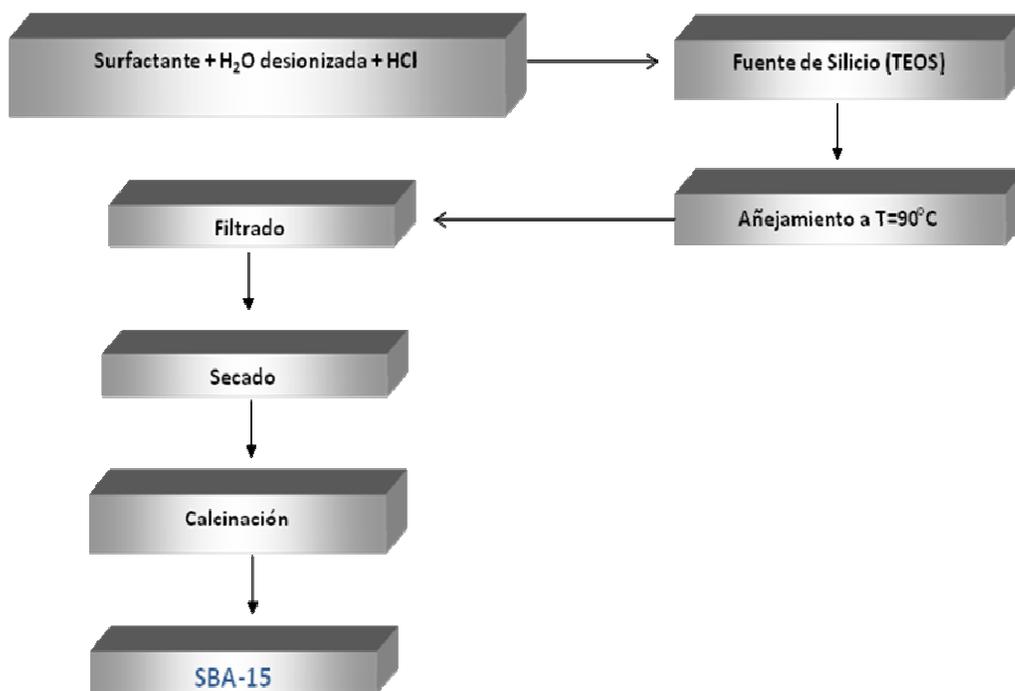


Figura 2.1 Síntesis del silicato SBA-15

2.2 Síntesis de los carburos

2.2.1 Impregnación de metales

Los metales fueron impregnados simultáneamente por el método de humedad incipiente. La impregnación consiste en depositar y dispersar una cantidad determinada de los metales sobre la superficie del soporte, se le llama simultánea por el hecho de que se incorporan al mismo tiempo los metales (activo y promotor, W ó Mo y Ni respectivamente) como sales diluidas en una misma solución.

La cantidad de solución metálica utilizada se establece a partir del volumen de poro que tenga el soporte, la cantidad de sales a diluir se calcula a partir del área específica del soporte, de tal forma que el catalizador contenga aproximadamente 2.8 átomos de W ó Mo (según sea el caso) por nm^2 de soporte. Los metales se impregnaron con una relación atómica de Ni / (Ni + M) = 0.5; donde M = W ó Mo, según el caso.

Los reactivos que se utilizaron fueron los siguientes: nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como fuente de níquel, heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) como fuente de molibdeno y metatungstato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}$) como fuente de tungsteno. El soporte impregnado se llevó a secado a 120 °C para posteriormente realizar la adición del fósforo.

2.2.2 Adición del fósforo

Una vez obtenidos los soportes impregnados con los metales deseados, se procedió a modificar algunos de estos con fósforo al 1.5% en peso del mismo. La impregnación se llevo a cabo en un solo paso. Se preparó una solución con fosfato diamónico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) como fuente de fósforo y agua desionizada. La impregnación del fósforo se llevó a cabo de la misma manera que la de las sales metálicas. Una vez realizada la impregnación, el material se secó en una estufa a $T = 60\text{--}90$ °C.

2.2.3 Obtención de los óxidos precursores

Después de que las fases metálicas activas y el fósforo han sido impregnados en el soporte, el sólido fue molido para uniformar el tamaño de partícula, posteriormente se llevó a un horno de calcinación para obtener los óxidos precursores a una temperatura de 450° C bajo un flujo de aire extra seco de 10 ml/s durante 3 h y finalmente enfriados hasta temperatura ambiente.

2.2.4 Carburación de los óxidos precursores

Los óxidos precursores se depositaron dentro de un tubo de cuarzo. El reactor se colocó horizontalmente en un horno de calcinación marca Thermolyne 79400 Tube Furnace. La síntesis de carburos se realizó de acuerdo al método reportado por Volpe y Boudart en 1985 ⁽⁸⁷⁾, mediante Reducción de Temperatura Programada (TPR): una mezcla de CH₄/H₂ (66.62 cmol/mol de metano) fue inducida sobre los óxidos precursores, la temperatura fue incrementándose con una rampa de 0.5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C, misma que fue mantenida durante 1 hora. Finalmente el carburo fue enfriado hasta temperatura ambiente bajo flujo de CH₄/H₂ y posteriormente pasivado mediante una mezcla de O₂/He (1% vol O₂) durante 2 h para evitar su oxidación en masa. En la figura 2.2 se muestra un esquema de la síntesis completa de los carburos.

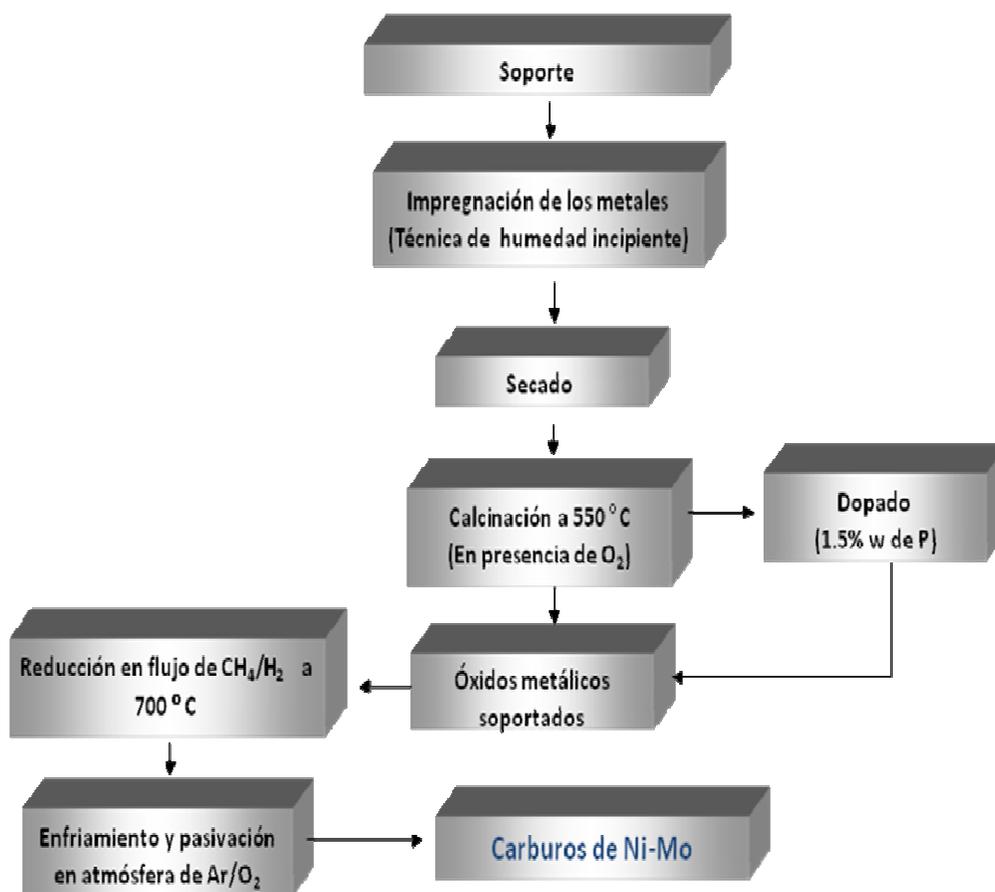


Figura 2.2 Síntesis de los carburos bimetálicos Ni-Mo y Ni-W.

2.3 Síntesis de los catalizadores de Pt soportado

Los catalizadores de Pt/SBA-n fueron impregnados “in situ” por co-condensación durante la síntesis del soporte, de acuerdo al procedimiento reportado por Park y col. (2004)⁽⁸⁸⁾.

Como se realiza en una típica síntesis de SBA-15, el co-polimero tri-bloque pluronic (EO₂₀ PO₇₀ EO₂₀ [F-123]) fue agregado a una solución de agua desionizada y HCl con agitación a T= 45°C, hasta que se disolvió por completo (3-5 horas). Cuando la solución se encontró completamente disuelta, se agregó la cantidad necesaria de acetil-acetonato de platino (II) (Pt[C₅H₇O₂]₂) al 97% para cargar 0.5 y 1% en peso de platino en los catalizadores y se mantuvo en agitación durante 30 min. Después se agregó gota a gota tetraetilortosilicato (TEOS) como

fuelle de sílice. La mezcla se mantuvo agitando durante 24 hrs. a $T=54\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al término del tiempo de agitación la mezcla se llevó a añejamiento en reposo a $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h en una estufa. Posteriormente se filtró y secó a $T= 60\text{-}90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Enseguida el material fue calcinado a $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera dinámica de aire por 6 h, para eliminar el agente estructurante orgánico, oxidando simultáneamente al Pt metálico. La figura 2.3, resume la síntesis de los catalizadores de la serie Pt/SBA-15.

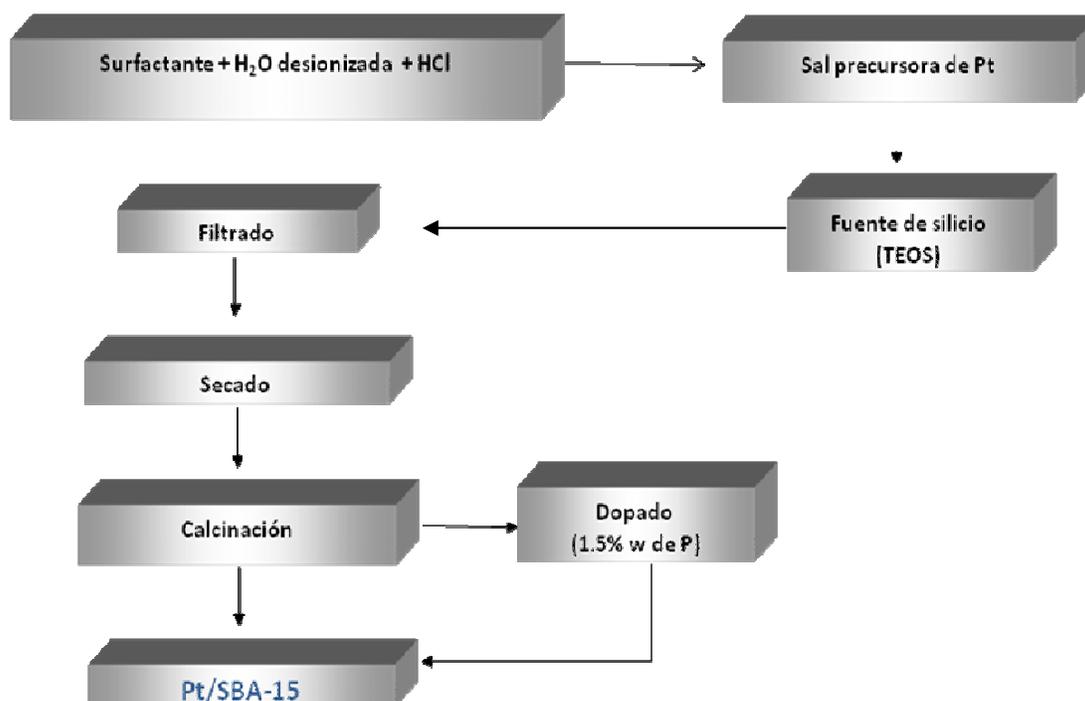


Figura 2.3 Esquema de la síntesis de catalizadores Pt/SBA-15

2.4 Síntesis de los catalizadores de TFA soportado

El soporte mesoporoso SBA-15 fue impregnado con ácido tríflico en concentraciones de 7 y 11 mmol TFA/g. de soporte, de acuerdo al método reportado por Ramos G. (2000)⁽⁸⁹⁾.

El soporte mesoporoso SBA-15 se suspendió a razón de 1.5 g/20 ml. de solvente. Los solventes utilizados fueron agua y acetona, agitándose durante 1 h y 30 min respectivamente.

Cuando el silicato se encontró completamente disperso se agregó a cada solución ácido trifluorometansulfónico (TFA, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), agitando durante 8 y 12 horas las soluciones en acetona y agua respectivamente; la cantidad de este ácido para la acidificación del silicato en cada solvente, se calculó basándose en 2 concentraciones diferentes (7 y 11 mmol TFA/g de SBA-15), debido a que a estas concentraciones se han obtenido materiales con una alta población de sitios Brønsted⁽⁹⁰⁾. En la figura 2.4 se representa el método de síntesis de los materiales descritos.

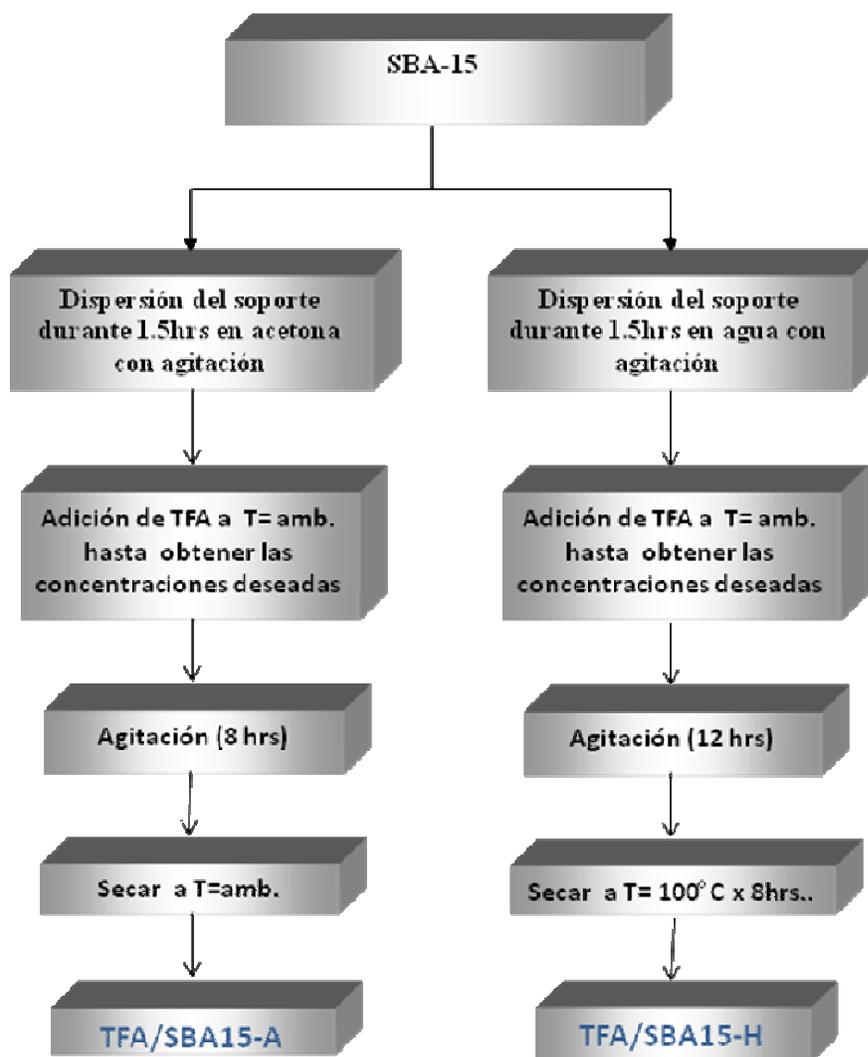


Figura 2.4 Esquema de la síntesis de los catalizadores TFA/SBA15

2.5 Caracterización de los materiales

La caracterización de las propiedades de los catalizadores es muy importante para el diseño y manufactura a escala industrial así como la optimización de los procesos catalíticos industriales. Específicamente en el área de catálisis heterogénea tiene como finalidad principal el entender la relación íntima entre la actividad y la selectividad del material con sus propiedades tanto físicas como químicas. Las técnicas de caracterización que se utilizaron en la evaluación de las propiedades de estos sólidos catalíticos son:

- Difracción de Rayos X
- Microscopía electrónica de barrido
- Microscopía electrónica de transmisión
- Fisisorción de Nitrógeno
- Infra rojo de Piridina

2.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica permite caracterizar la homogeneidad de la fase cristalina de las partículas metálicas, así como el ordenamiento en los arreglos porosos de los catalizadores y soportes. A través de dicha técnica, también es posible identificar los compuestos químicos cristalinos que constituyen a un material.

Las muestras fueron analizadas mediante la técnica de polvos en un difractómetro de rayos X marca Siemens, modelo D-500. El tamaño del material fue reducido mediante molienda, posteriormente fueron colocados aproximadamente 0.3 g del material en un portamuestras, para ser expuestos al haz monocromado de rayos X Cu K α 1 de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, obtenida a 35 KV y 25 mA, con una velocidad de barrido de 1.2° por minuto y un intervalo de 0.5-10 y 10-70 grados en la escala 2θ (ver anexo A-1).

2.5.2 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica se utilizó para estudiar la morfología y tamaño de partícula del silicato mesoporoso utilizado como soporte. Sobre un espécimen de aluminio se colocó una cinta de carbón con pegamento de ambas caras y se depositó una mínima cantidad de muestra previamente pulverizada. La muestra fue recubierta superficialmente por un film de oro utilizado como conductor de electrones y se llevó a analizar a un microscopio electrónico ambiental PHILIPS XL30 ESEM (ver anexo A-2).

2.5.3 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que permite conocer el arreglo real de átomos y poros en una muestra. A través de esta técnica fue posible confirmar el tipo de estructura identificada por difracción de rayos X, así como el tamaño de poro y el espesor de pared en un punto específico de la muestra. La muestra fue previamente pulverizada con ayuda de un mortero de ágata; una mínima parte de esta fue dispersa en etanol con ayuda de un baño ultrasónico; con una pipeta pasteur, se toma una gota de la suspensión de etanol la cual se llevó a una rejilla de cobre malla 400 y se secó a temperatura ambiente para ser analizado en un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2200FS con filamento de emisión de campo a 200 KV. Además se realizó a las muestras un microanálisis elemental por espectroscopía dispersiva de energía (EDS), para evaluar la composición elemental (C, O, Si, Mo, Ni, W, Pt o S) de los sólidos (ver anexo A-3).

2.5.4 Adsorción física de nitrógeno

Esta técnica se utilizó para determinar las propiedades texturales de los sólidos catalíticos (área específica, volumen y diámetro de poro, etc.). Los análisis fueron realizados en un equipo automatizado QUANTA CHROME, modelo AUTOSORB-1. Los materiales a analizar fueron previamente sometidos a un tratamiento de secado a 300 °C por 3 horas. Se utilizaron 0.200 mg de catalizador sometiéndose posteriormente a un tratamiento a vacío a

5 mmHg. El análisis se efectuó adsorbiendo y desorbiendo en la superficie del sólido, N₂ a diferentes presiones y temperatura constante de -196 °C (ver anexo A-4).

2.5.5 Infrarrojo de piridina.

Los catalizadores sintetizados se analizaron siguiendo el método de adsorción de piridina para determinar la distribución de sitios ácidos a diferentes temperaturas. Las muestras fueron analizadas en forma de pastillas preactivadas a 400°C en vacío por una hora, adsorbiendo piridina a temperatura ambiente, para después llevar a cabo la desorción térmica a vacío, desde temperatura ambiente hasta 400°C. Las muestras oscuras, fueron analizadas utilizando la técnica de reflectancia difusa. Estas muestras fueron preactivadas a 200°C, adsorbiendo después piridina a temperatura ambiente y desorbiendo hasta 400°C (ver anexo A-5).

2.6 Evaluación catalítica de los materiales

2.6.1 Activación de los carburos y óxidos de platino

La activación (reducción) de los catalizadores carburados y óxidos de platino se realizó momentos antes de la reacción en un microreactor de cuarzo a presión atmosférica, bajo una corriente de H₂ a razón de 60 cm³/min a 400° C durante 2h. La reducción de los catalizadores se realiza con el objetivo de remover la capa de helio depositada durante la pasivación de los materiales, liberando así los sitios activos para poder llevar a cabo las reacciones de hidrodeseintegración.

2.6.2 Condiciones experimentales de la reacción

Las condiciones de reacción fueron definidas mediante el uso de un catalizador industrial NiMo/ γ -Al₂O₃ (DSD3⁺), monitoreando la reacción a diferentes tiempos y efectuando un barrido de temperaturas (250 – 450 °C), con el fin de encontrar la temperatura y tiempo de reacción óptimos.

Las características físicas del catalizador industrial utilizado fueron las siguientes:

- 14% peso de MoO₃
- 3% peso de NiO
- Área superficial de 230 m²/g
- Volumen de poro de 0.5 cm³

El catalizador fue sulfurado antes de la reacción bajo un flujo de 10% volumen de H₂S/H₂ a razón de 4 l/h a una temperatura de 400 °C por 2 h.

Una vez definidos dichos parámetros, las condiciones de operación fueron las mismas para todos los catalizadores. Las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las reacciones se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 condiciones de operación en las reacciones de hidrocracking

Temperatura de operación	350 °C
Presión inicial de H ₂	10 kg/cm ²
Masa del catalizador	1 g
Tiempo de reacción	3 h.

2.6.3 Procedimiento de operación

Las pruebas de actividad catalítica se llevaron a cabo como se describe a continuación: 1g de catalizador y 400 ml de aceite de cártamo fueron introducidos en un reactor tipo “batch” de acero inoxidable con capacidad de 2 l, calentado eléctricamente. Una vez completa la carga, el reactor se lleva a la presión deseada mediante la adición de N₂. Cuando reactor alcanzó la temperatura deseada, se desfogó el N₂ y se agregó H₂-N₂ (relación molar 20–80) hasta alcanzar 10 kg/cm² de presión y se comenzó a contabilizar el tiempo de reacción; una vez que éste terminó, el reactor fue enfriado y descargado. Las muestras de gas fueron tomadas en una bala para gases, mientras que las de líquido fueron guardadas en frascos de vidrio, tras ser enfriadas

en un intercambiador de calor de doble tubo de acero inoxidable. En la figura 2.5 se muestra un esquema detallado del sistema de reacción.

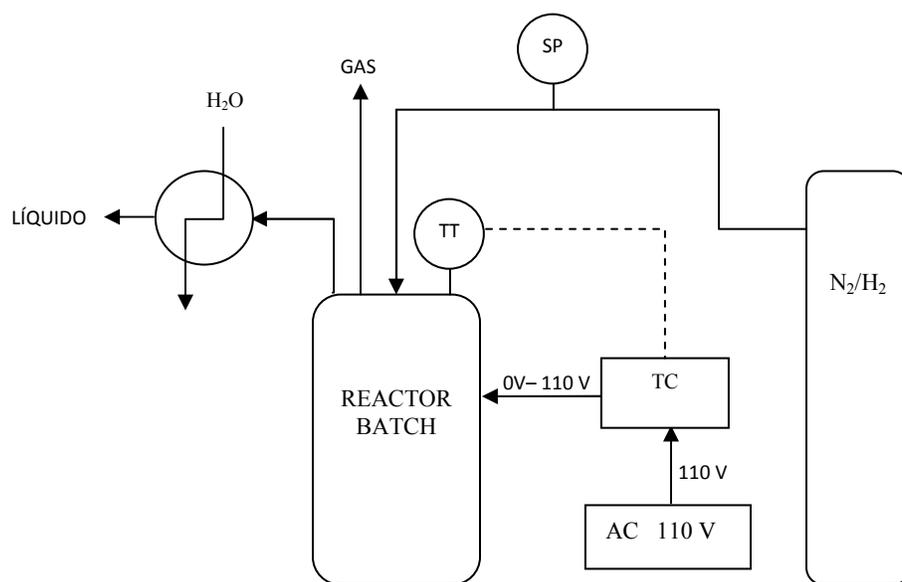


Figura 2.5 Esquema detallado del sistema de reacción

La composición del aceite vegetal utilizado como reactivo se muestra en la tabla 2.3

Tabla 2.3 composición molecular del aceite vegetal utilizado ⁽¹⁵⁾

Ácido graso	%wt
C16:0	3.60 – 06.0%
C18:0	1.50 – 02.4%
C18:1	70.0 – 83.7%
C18:2	9.00 – 19.9%
C20:0	0.30 – 0.60%
C20:1	0.10 – 0.50%

2.6.4 Análisis cromatográfico

El análisis de los productos de reacción se realizó mediante un cromatógrafo de gases Varian modelo 3400, equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar SPB™-5 con longitud de 30 m, 0.53 mm de diámetro interno y 0.5 µm de espesor en la fase estacionaria. Las condiciones de análisis se muestran en la tabla 2.4

Tabla 2.4 condiciones de operación en el análisis cromatográfico de los productos

Flujo de aire	300 cc/min
Flujo de hidrógeno	30 cc/min
Flujo de gas de arrastre (He)	5 cc/min
Temperatura del inyector	300 °C
Temperatura del detector	300 °C
Temperatura de la columna	No isotérmica (ver fig. 2.6)

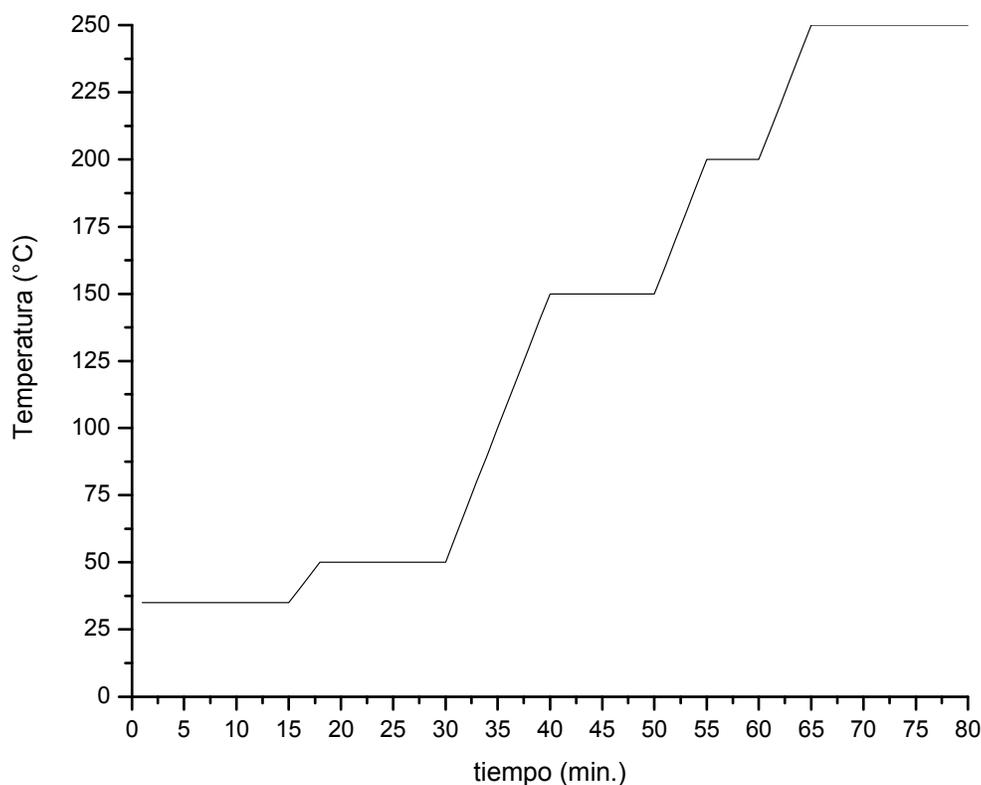


Figura 2.6 perfil de temperatura empleado en la columna del cromatógrafo al analizar los productos

Al efectuar el análisis cromatográfico, fue necesario conocer los tiempo de retención de los productos esperados, con el fin de obtener las áreas de cada uno de ellos; estos tiempo de retención fueron obtenidos mediante estándares o soluciones patrón de cada uno de los productos y se presentan en la tabla 2.5

Tabla 2.5 Tiempos de retención de la solución patrón empleados en el cromatógrafo

Compuestos	Tiempo de retención (min)
pentano	02.9
2-metilpentano	03.1
hexano	03.5
2,4-dimetilpentano	04.3
2-metilhexano	05.4
heptano	05.8
octano	11.3
2,3-dimetilheptano	17.8
nonano	21.3
decano	33.4
undecano	37.4
dodecano	39.8
tridecano	41.9
tetradecano	44.5
pentadecano	48.2
hexadecano	52.2
heptadecano	55.1
octadecano	56.5
nonadecano	60.2
icosano	63.7
henicosano	67.5
docosano	69.6
tricosano	71.6
tetracosano	73.7
pentacosano	76.4

La conversión total de las reacciones fue determinada para un catalizador de cada serie, mediante la determinación del remanente de ácidos grasos presentes en los productos hidrocarbúricos de la reacción. Dicha medición se efectuó utilizando un cromatógrafo de gases AGILENT-6890, acoplado a un detector de espectrometría de masas AGILENT-5973. Debido al elevado punto de ebullición de los ácidos carboxílicos, fue necesario derivarlos a sus metil esterres asociados mediante el procedimiento descrito en el anexo B ⁽⁹⁶⁾. Una vez obtenidos los derivados metílicos, fueron analizados en el cromatógrafo de gases, utilizando una columna capilar HP-5MS de 30 m de longitud, con fase estacionaria de metil-fenil silicona de 0.25 µm de espesor. Las condiciones de operación utilizadas en dicho análisis se reportan en la tabla 2.6

Tabla 2.6 condiciones de operación para la determinación de la conversión mediante cromatografía de gases acoplada a masas

Split	50:1
Flujo de gas de arrastre (He)	1.2 cc/min
Temperatura del inyector	350 °C
Tipo de detector	Espectrómetro de masas
Temperatura de la columna	No isotérmica (ver fig. 2.7)

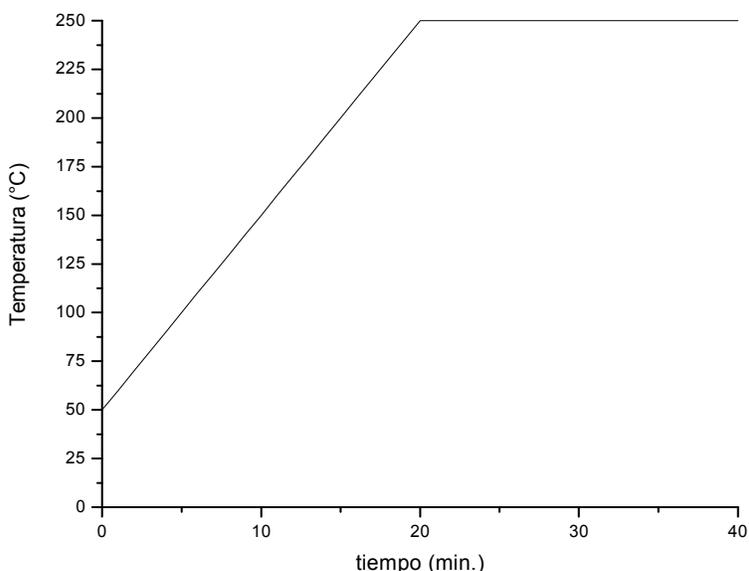


Figura 2.7 perfil de temperatura empleado en la columna del cromatógrafo para determinar la conversión

Las respuestas correspondientes a los metil esterres fueron identificadas con ayuda de la librería del equipo, apareciendo en tiempos de retención entre los 20 – 35 min. Debido a que en los productos de reacción, los metil esterres presentes coeluyen con algunos de los hidrocarburos producidos, fue necesario utilizar el modo SIM (Selected Ion Monitoring) del equipo de espectroscopía de masas; esta modalidad permitió aislar en el equipo las respuestas correspondientes a los remanentes de metil esterres. Una vez identificadas las señales correspondientes a los metil esterres, se procedió a relacionar sus áreas de respuesta con los miligramos presentes en cada muestra analizada; así, la conversión total en los productos de reacción HC-CNW/S15P, HC-1.0Pt/S15P y HC-TFA11/S15H fue calculada a partir de los miligramos de metil esterres (equivalente a los ácidos grasos) remanentes, comparada con los miligramos de metil esterres presentes en una muestra analizada del reactante AV-CAO (Ver anexo C).

2.7 Propiedades de los productos

Algunas propiedades físicas de interés como la viscosidad, densidad y °API, fueron analizadas en los hidrocarburos obtenidos después de la reacción de hidrogenación.

La densidad de las mezclas hidrocarbúricas fue determinada mediante el uso de un densímetro de vidrio con lastre de mercurio equipado con un termómetro. Las muestras se llevaron a una probeta de 200 ml para sumergir el densímetro dentro de ellas y obtener así el valor de la densidad de la muestra a la temperatura ambiente. Las mediciones se llevaron a cabo a 27 °C y se hizo el ajuste para obtener el valor que se conoce como densidad “ d_4^{20} ” por medio de la ecuación 2.1.

$$d_4^{20} = d_4^t \pm k(t-20) \dots \dots \dots (2.1)$$

En donde k es un coeficiente que depende de la densidad del producto y se consideró como $k = 0.00062$ para todas las mediciones.

Los grados API, fueron determinados utilizando el mismo procedimiento, solo que a partir de la gravedad específica “sp. gr. 60/60”. Para dicha determinación, se enfrió en un baño de temperatura controlada cada una de las muestras hasta $T= 15.5\text{ }^{\circ}\text{C}$; posteriormente, se utilizó un densímetro para espacial para medir la gravedad específica 60/60. Los grados API se calcularon a partir de la ecuación 2.2

$$^{\circ}\text{API} = (141.5/\text{sp. gr. } 60/60) - 131.5 \dots \dots \dots (2.2)$$

La viscosidad de las muestras se determinó con ayuda de un reómetro modelo Physica MCR301 de Anton Paar, utilizando una geometría modelo DG26 – 75N6820. Se colocó la muestra dentro del equipo, utilizando el volumen necesario para alcanzar el aforo de la geometría y se llevó a cabo la medición. El análisis se llevó a cabo a $T= 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando velocidades de corte variables, desde 0.1 hasta 100 s^{-1} .

CAPÍTULO III

3. Resultados y discusiones

3.1 Difracción de Rayos X

La figura 3.1 muestra el patrón de difracción de rayos X del soporte mesoporoso SBA-15 después de ser calcinado a 550°C. Se observan 3 picos principales que corresponden a los planos (100), (110) y (200) asociados a una simetría hexagonal $p6mm$. La reflexión intensa en el plano (100) es característico de las estructuras mesoporosas hexagonales de alta simetría, el pico en el plano (110) indica el ordenamiento de poros 2-D y el plano (200) muestra la periodicidad del ordenamiento de los poros. En términos generales, el patrón de difracción muestra un material con una estructura bien definida de arreglo hexagonal 2-D, con un arreglo ordenado y canales largos uniformes en una dimensión, típico del material SBA-15. la distancia interplanar con una longitud de 9.8 nm, también corresponde a los valores típicos de este tipo de soporte.

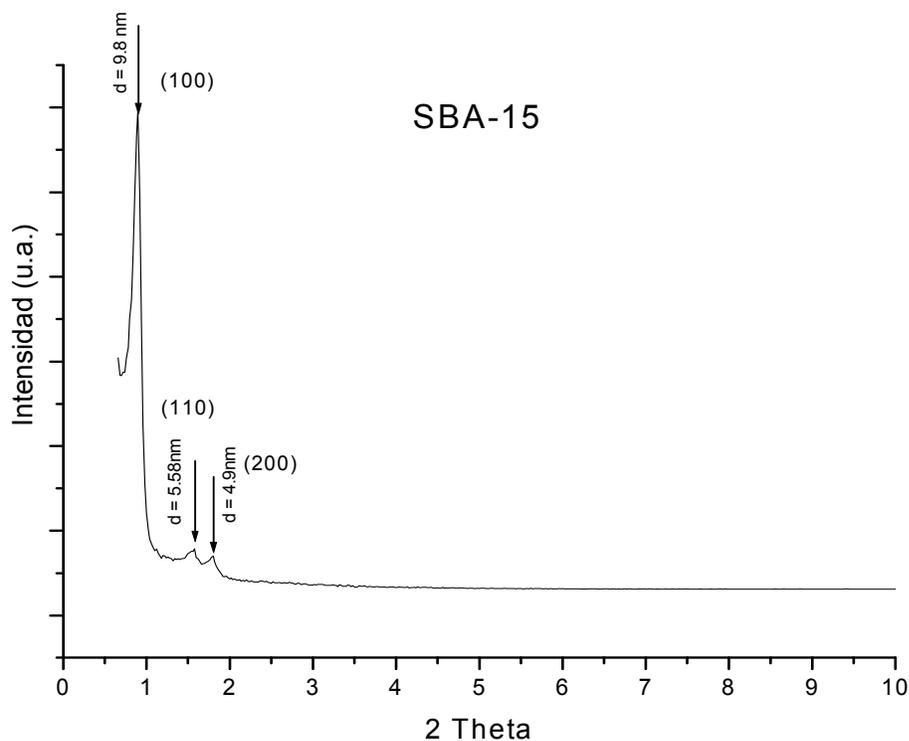


Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos X del soporte SBA-15

En la figura 3.2 se aprecian los patrones de difracción del catalizador 1.0Pt/S15 (con y sin fósforo al 1.5% en peso). Como se observa claramente en la figura, los tres picos característicos del material mesoporoso SBA-15 (en aprox. 0.86 , 1.6 y 1.8° en la escala 2θ) no se ven afectados por la presencia de platino o fósforo en el soporte impregnado, lo cual indica que los catalizadores de la serie Pt/S15, son materiales altamente ordenados, con un arreglo hexagonal de poros en 2-D. En ángulos mayores de la escala 2θ , ninguno de los patrones de difracción de los catalizadores de esta serie de catalizadores mostró algún pico que demostrara la presencia de Pt o P, esto es atribuible a la baja concentración y buena dispersión de estos elementos en la superficie del material.

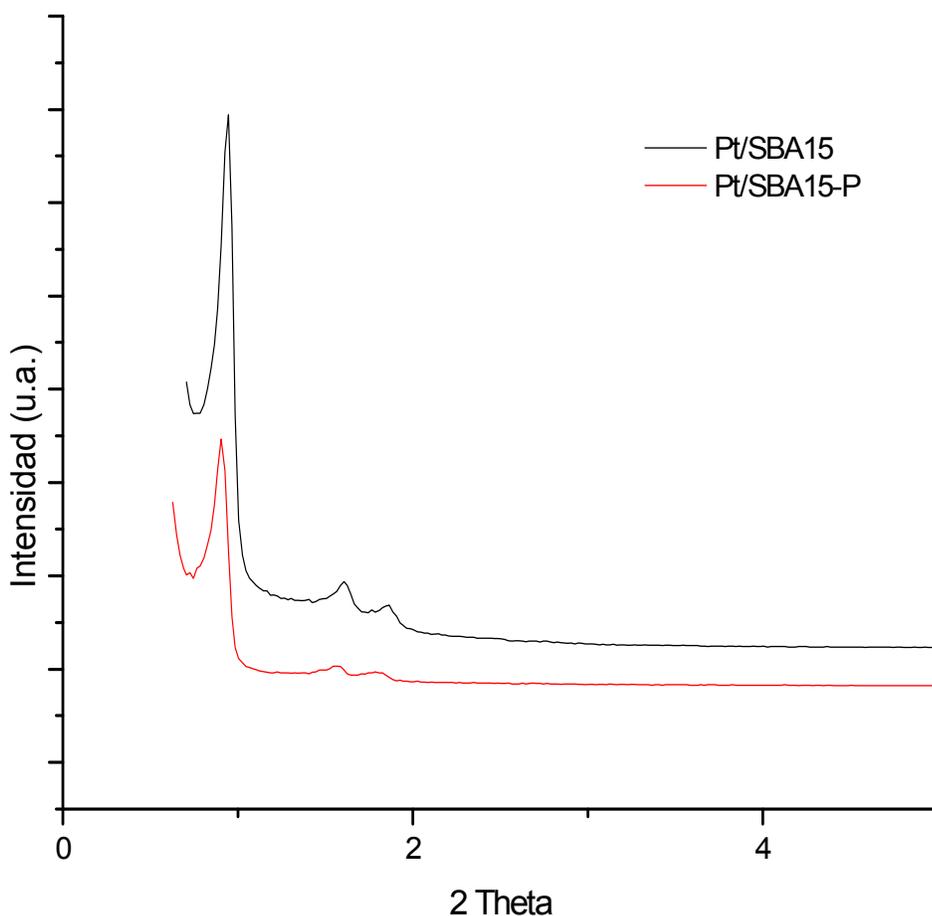


Figura 3.2 Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de Pt al 1% soportado en SBA-15, con y sin P al 1.5%.

Para la serie de catalizadores carburados (CNM y CNW), los patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo, muestran una significativa disminución del ordenamiento poroso hexagonal después de la impregnación de los metales sobre el soporte (figura 3.3). Esto se debe probablemente a la elevada concentración de metales dentro de los poros del material (aprox. 15% Ni, 20% Mo y 30% W), que durante la transformación química (primeramente a óxidos y posteriormente a carburos), generan un elevado calor de reacción a nivel local dentro de los poros del catalizador, destruyendo así el arreglo hexagonal del soporte.

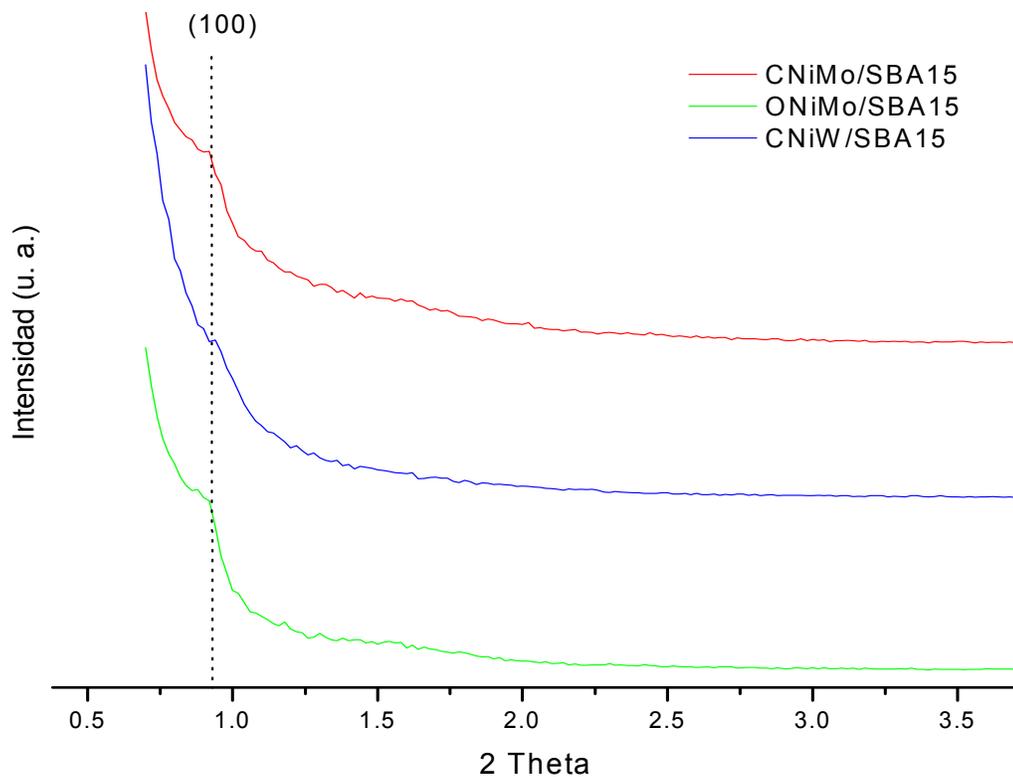


Figura 3.3 Patrones de difracción a bajo ángulo de carburos y óxidos bimetálicos.

Pese a que el proceso de carburación de los catalizadores tiene lugar a una temperatura mucho más elevada que el proceso de oxidación, el colapso de la estructura hexagonal del material realmente ocurre durante la etapa de formación de los óxidos metálicos, debido a que la reacción de oxidación es exotérmica y libera una gran cantidad de energía, capaz de colapsar los poros del material; mientras que la carburación es netamente endotérmica, y la elevada

temperatura a la que se lleva a cabo apenas es necesaria para activar la reacción (ver anexo C). Esto se confirma al observar en la figura 3.3, cómo aún antes de la carburación del catalizador, el pico en $0.8^\circ 2\theta$ (característico del arreglo poroso hexagonal del SBA-15), casi ha desaparecido en el óxido bimetálico de Ni-Mo.

En la región de $10-70^\circ$ en la escala 2θ se puede observar la presencia de picos característicos correspondientes a fases segregadas de los carburos MoC , Mo_3C_2 , Mo_2C , NiC y Ni_3C , en el caso de los carburos bimetálicos de Ni-Mo (figura 3.4); así como los compuestos NiC , Ni_3C y WC para los carburos bimetálicos de Ni-W (figura 3.5). Todos los catalizadores carburados reportan la presencia de grafito identificado con la presencia de un pico muy intenso en aproximadamente 26° en la escala 2θ , obtenido probablemente por la deposición de carbón durante la reducción del catalizador en presencia de CH_4 . Por otro lado, no es detectada la presencia de compuestos de fósforo debido a su baja concentración y buena dispersión en la superficie de los sólidos.

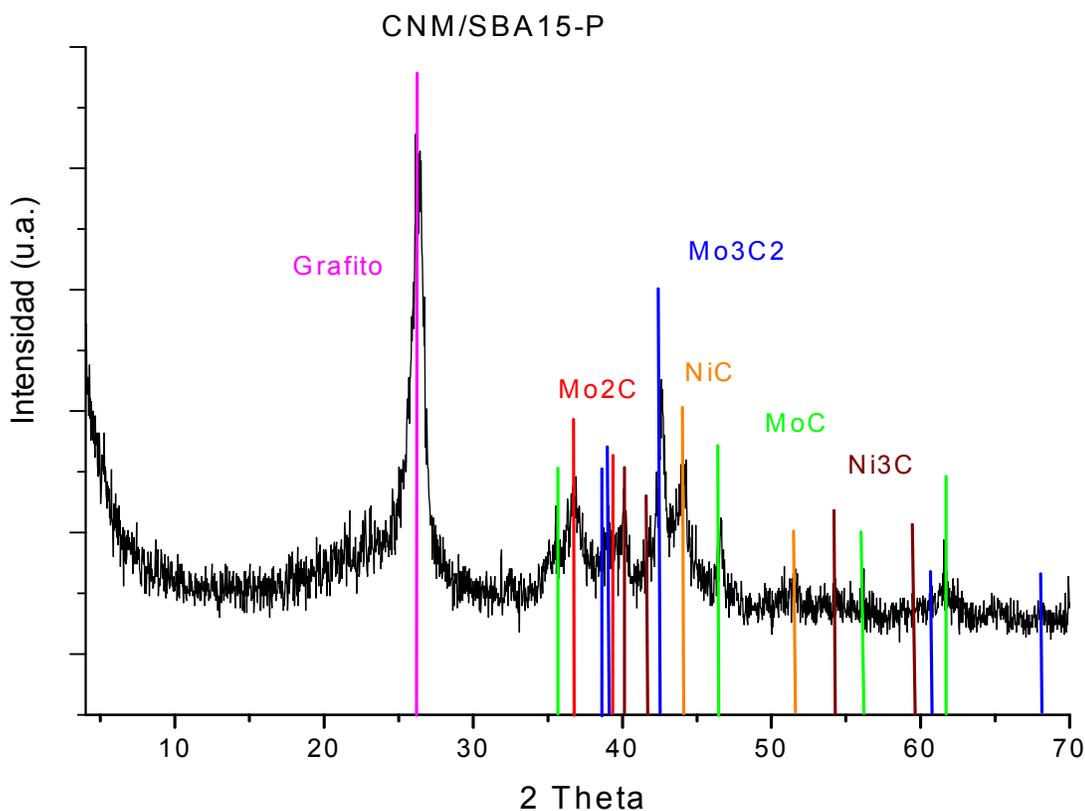


Figura 3.4 patrón de difracción característico en los carburo de Ni-Mo

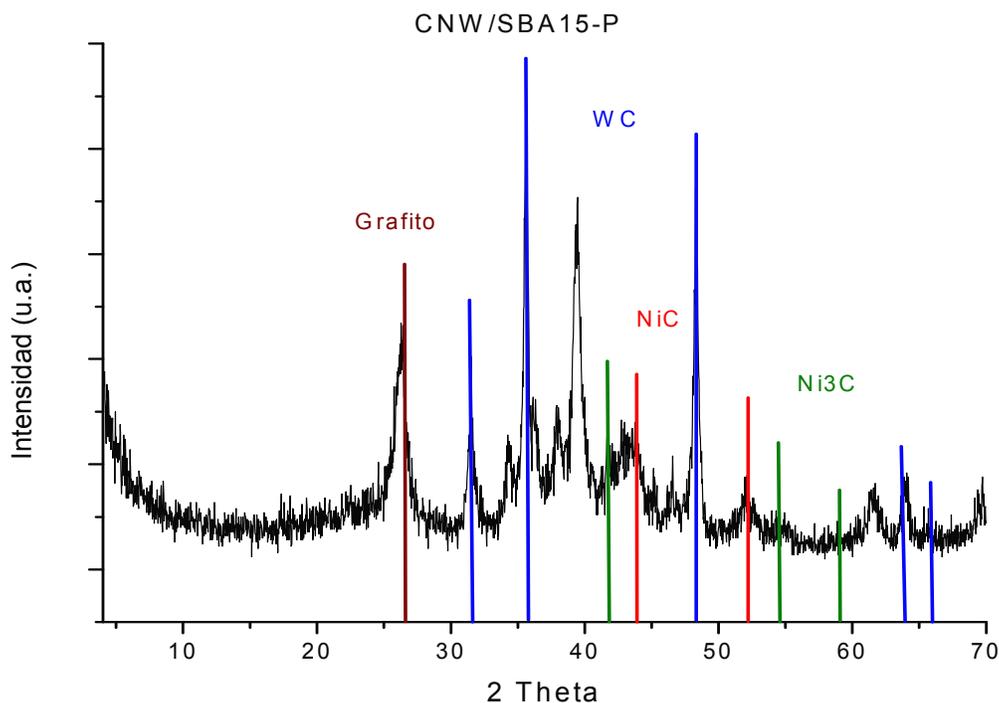


Figura 3.5 patrón de difracción característico en los carburo de Ni-W

Los catalizadores impregnados con ácido triflúorico, también fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, esto con el objetivo de verificar la permanencia del arreglo poroso hexagonal después de tratar el soporte con el superácido. Los patrones de difracción de rayos X de la serie de catalizadores TFA/SBA-15 observados en la figura 3.6 muestran claramente, cómo el uso de acetona como agente dispersivo en la impregnación de TFA, tiene un efecto destructivo en el arreglo poroso hexagonal del soporte catalítico; mientras que los catalizadores impregnados en solución acuosa preservaron el intenso pico en aproximadamente $9^\circ 2\theta$, lo cual indica la preservación del arreglo hexagonal de los poros. Los materiales impregnados en solución acuosa, exhiben además la presencia de un pico ancho y menos intenso en $0.58^\circ 2\theta$, lo cual denota la presencia de otro ordenamiento en la estructura del catalizador, éste con una mayor distancia interplanar (15.2 nm), que bien podría atribuirse a un segundo ordenamiento con poros de un diámetro mayor al de los poros originales del soporte.

En el patrón de difracción de la muestra TFA11/SBA-15H, también se aprecia un ligero corrimiento de aproximadamente medio grado en la escala 2θ con respecto al soporte original, lo cual representa una disminución de 0.5 nm en la distancia interplanar de los poros del catalizador con respecto a los poros del soporte.

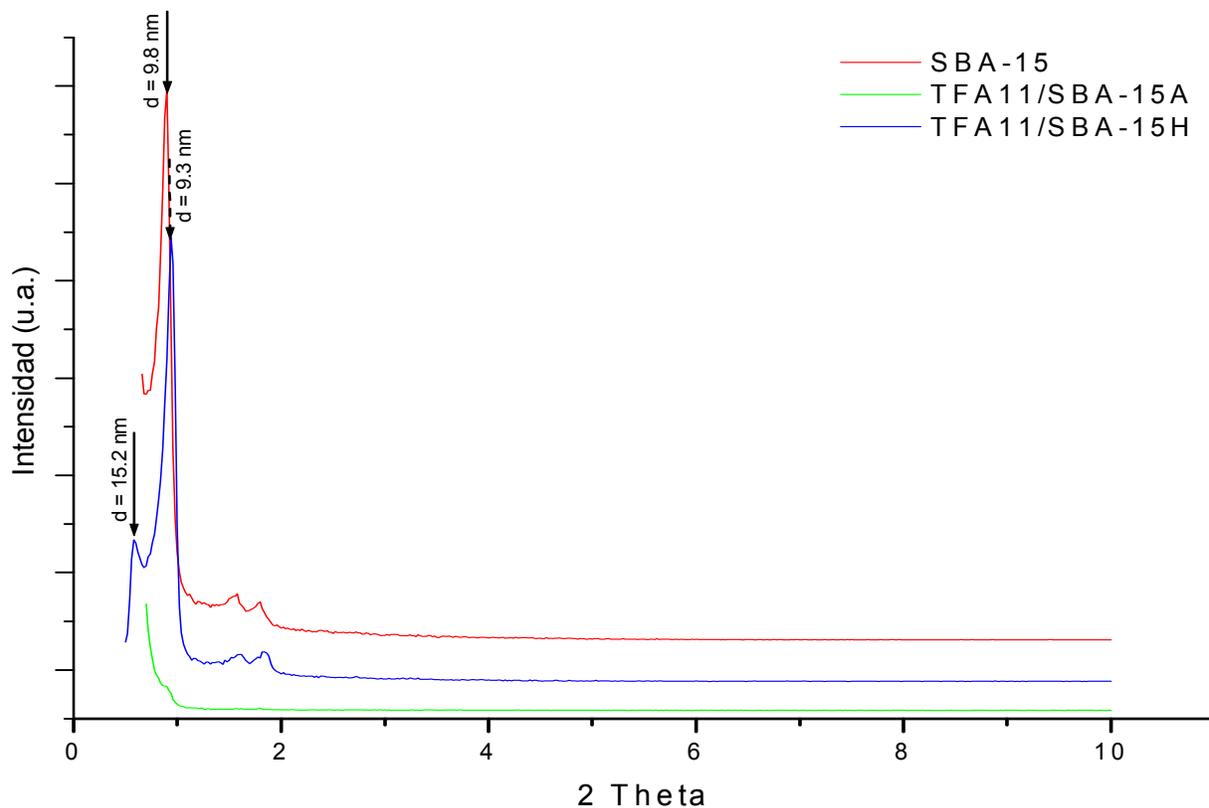


Figura 3.6 patrones de difracción de algunos catalizadores de la serie TFA/SBA-15

3.2 Microscopía electrónica de barrido

La imagen general del soporte catalítico SBA-15 fue observada mediante microscopía electrónica de barrido. En la figura 3.7 se observa la morfología de las partículas del silicato mesoporoso sintetizado. Como se puede ver claramente en las micrografías, el soporte está formado por numerosas partículas o agregados con forma de prisma hexagonal de aproximadamente 1–2 μm de longitud.

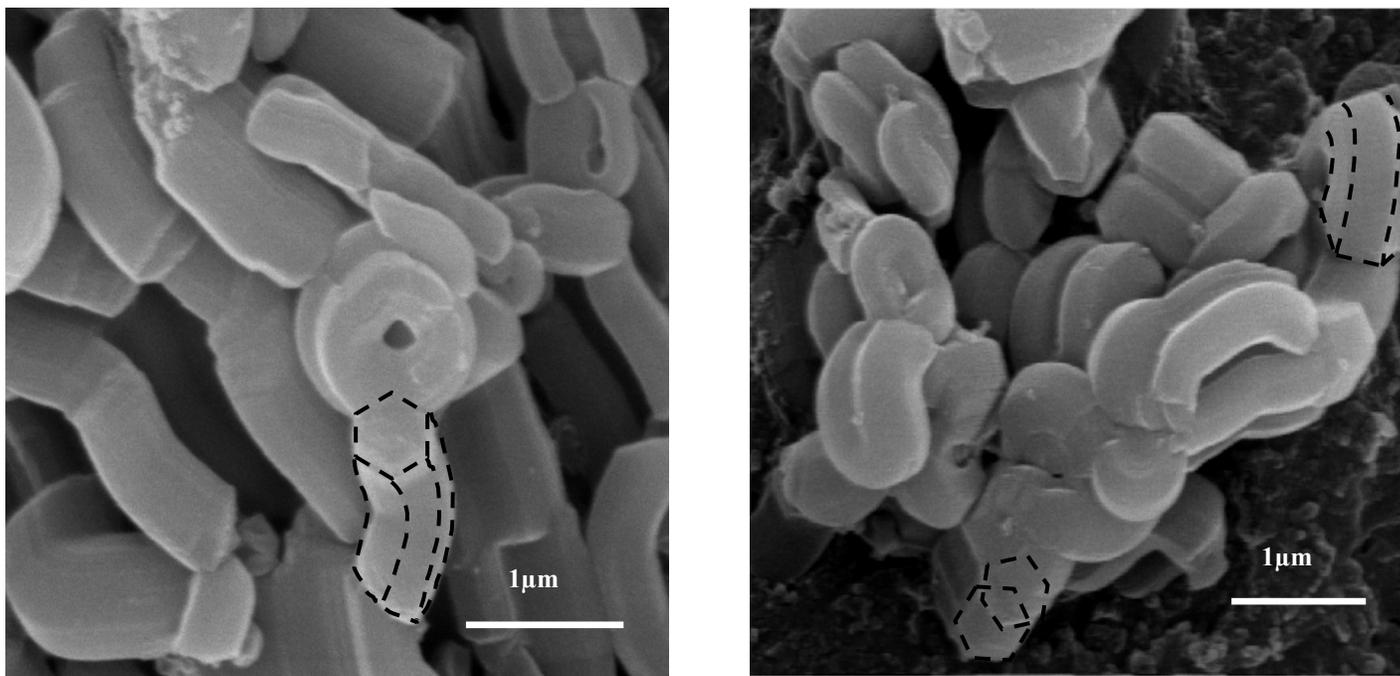


Figura 3.7 Imágenes de microscopía electrónica de barrido del soporte catalítico SBA-15

3.3 Microscopía electrónica de transmisión

Mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión, fue posible obtener una imagen más detallada de la estructura de los materiales. En la figura 3.8 se puede observar el arreglo poroso hexagonal del soporte, con poros de aproximadamente 4 nm de diámetro y un espesor de pared de aproximado de 7 nm. También se observa una vista lateral de la estructura con una separación de aproximadamente 6 nm entre planos paralelos. Esto confirma lo obtenido mediante difracción de rayos X y fisisorción de nitrógeno. La figura 3.9 muestra las micrografías del catalizador TFA11/S15H; como se puede observar en la imagen de la derecha, una buena parte de la estructura del catalizador conservó el arreglo poroso hexagonal propio del soporte SBA-15, en el plano 100; mientras que en algunas zonas, el arreglo poroso del soporte fue agredido por efecto del ácido triflúrico, generando poros de mayor tamaño y menos ordenados (imagen del lado izquierdo), lo cual confirma la aparición de un pico poco intenso a $0.58^\circ 2\theta$ en el patrón de difracción de rayos X de dicha muestra, (figura 3.6).

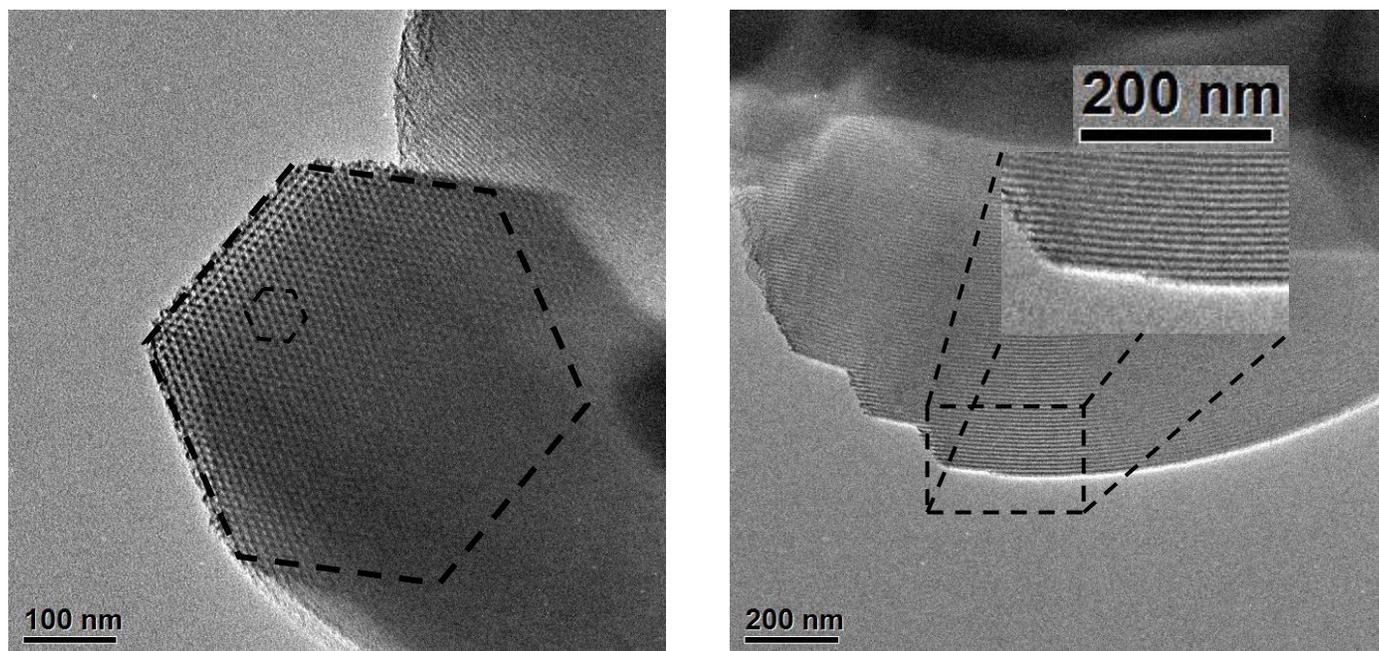


Figura 3.8 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del soporte catalítico SBA-15

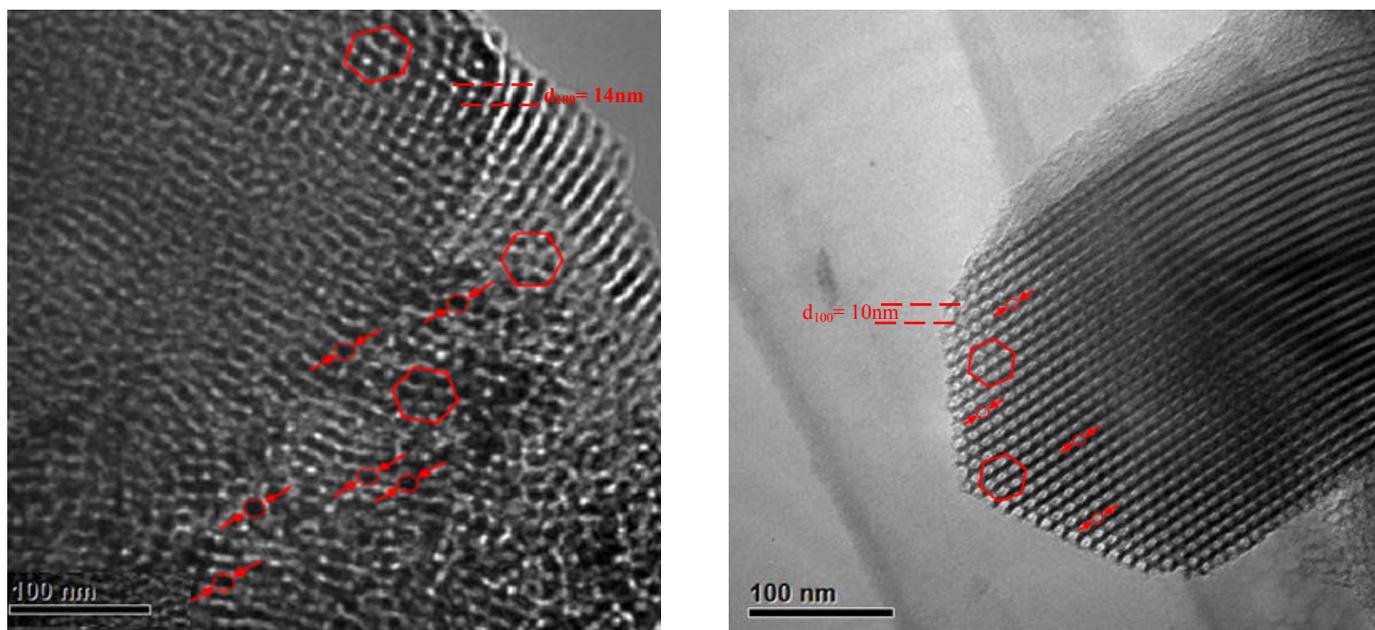


Figura 3.9 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del catalizador TFA11/S15H

En la caracterización de la muestra por espectroscopia electrónica, se aprovecharon no solamente los electrones transmitidos a través de la muestra, sino también los electrones dispersados por ella. Estos se utilizaron para realizar un análisis elemental (EDS) de la muestra en cuestión. El análisis elemental en ese punto de la muestra reporta una composición de 89.3% de Si y 10.7% de O₂ (figura 3.10)

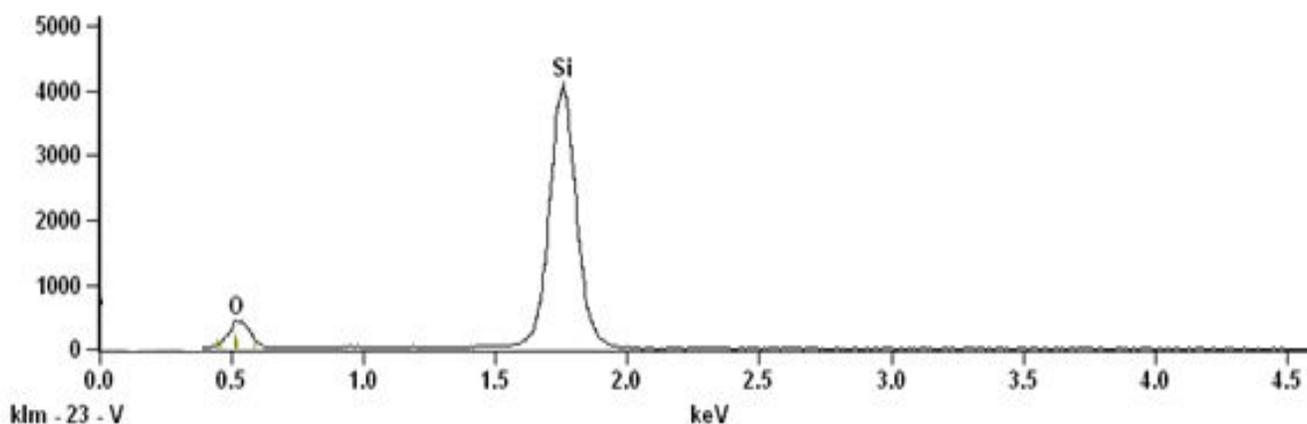


Figura 3.10 Análisis elemental EDS del soporte SBA-15

3.4 Adsorción física de N₂

La tabla 3.1 muestra los resultados de las propiedades texturales de los catalizadores y el soporte. Como se observa claramente el soporte exhibe las propiedades características de las estructuras mesoporosas tipo SBA-15, mostrando un área superficial de casi 900 m²/g, así como poros con un diámetro promedio y espesor de pared de casi 4 nm y 8 nm respectivamente.

Tabla 3.1 Propiedades texturales de los materiales sintetizados

Muestra	d ₁₀₀ (nm)	a _o (nm)	At (m ² /g)	An (m ² /g)	Aext (m ² /g)	Vn (cc/g)	Vt (cc/g)	Dp (nm)	Dn (nm)	D _{BJH} (nm)	Hw (nm)
SBA-15	9.8	11.3	892.5	871.5	21.0	0.72	0.86	3.8	3.3	5.0	8.00
CNM/S15-P	9.6	11.0	187.0	180.8	06.2	0.24	0.35	7.6	5.3	-	5.69
CNW/S15-P	9.3	10.7	173.6	168.6	05.0	0.25	0.31	7.1	5.9	-	4.77
0.5Pt/S15	9.8	11.3	750.2	718.5	31.7	0.678	0.77	5.6	5.0	5.5	6.30
0.5Pt/S15-P	-	-	558.0	538.9	19.1	0.667	0.79	4.1	3.8	5.0	-
1.0Pt/S15	10	11.5	819.5	782.3	37.2	0.736	0.84	5.7	5.1	6.5	6.40
1.0Pt/S15-P	9.6	11.0	571.3	550.6	20.7	0.701	0.81	4.1	3.8	5.2	7.20
ATF7/S15	-	-	709.3	692.5	16.8	0.626	0.80	4.5	3.6	3.8, 5.5	-
ATF11/S15	9.3	10.7	669.8	653.0	16.8	0.634	0.8	4.7	3.9	3.8, 5.5	6.82

d₁₀₀: Distancia interplanar (obtenida mediante DRX)
a_o: Unidad de celda o parámetro de red
At: Área total
An: Área nanoporosa
Dn: Diámetro del nanoporo
Hw: Espesor de pared

Aext: Área exterior
Vn: Volumen nanoporoso
Vt: Volumen total
Dp: Diámetro promedio de poro
D_{BJH}: Diámetro principal de poro

La mayoría de los catalizadores sintetizados muestran áreas específicas altas (alrededor de 600 – 800 m²/g), excepto los carburos de NiMo – NiW, los cuales exhiben un decremento de aproximadamente el 80% en su área total disponible con respecto al área del soporte antes de ser carburado. Esto está directamente relacionado con la pérdida del ordenamiento poroso en los materiales (figura 3.3); ya que, como se observa en la tabla anterior, solamente de un 2 a un 5% del área total disponible del material, corresponde al área exterior; es decir, más del 90% del área total del catalizador se encuentra dentro de sus poros. Pese a esto, el área total disponible para reacción en estos materiales sigue siendo aceptable (aproximadamente 180 m²/g). Para la serie de catalizadores Pt/SBA-15 se observan valores de área comparables con los del soporte SBA-15 puro; sin embargo su diámetro de poro promedio (arriba de 5.5 nm), es ligeramente mayor comparado con el del soporte puro (aprox. 4 nm). Esto es posiblemente producido por el espacio creado dentro del poro por el grupo orgánico (C₃H₇O₂)₂, presente en la sal de platino utilizada en la síntesis del catalizador. Al impregnar el fósforo en dichos catalizadores se observa un ligero decremento en el diámetro promedio de poro, así como un ligero aumento en el espesor de pared; lo cual hace evidente la fijación de fósforo en las paredes del catalizador de Pt. Por otro lado, los catalizadores de la serie TFA/SBA-15 impregnados en solución acuosa muestran una ligera disminución en el área específica total, así como en el espesor de pared después de la impregnación del superácido; mientras que aquellos que fueron impregnados en acetona mostraron áreas extremadamente bajas (alrededor de 50 m²/g), provocadas por la destrucción del arreglo hexagonal de poros en estos catalizadores; debido a esto, se decidió no seguir trabajando con los catalizadores de la serie TFA/SBA-15A.

En la figura 3.11 se observan las curvas de adsorción – desorción del soporte catalítico SBA-15. Las curvas representan una isoterma de adsorción tipo IV con histéresis del tipo H1, lo cual es característico en partículas sólidas mesoporosas atravesadas por canales cilíndricos de forma y tamaño uniforme, confirmando lo observado por microscopía electrónica de transmisión (figura 3.8) La figura 3.12 representa la curva de distribución de diámetro de poro del mismo soporte, donde se puede observar una distribución unimodal con un diámetro de poro principal o predominante de aproximadamente de aproximadamente 5 nm.

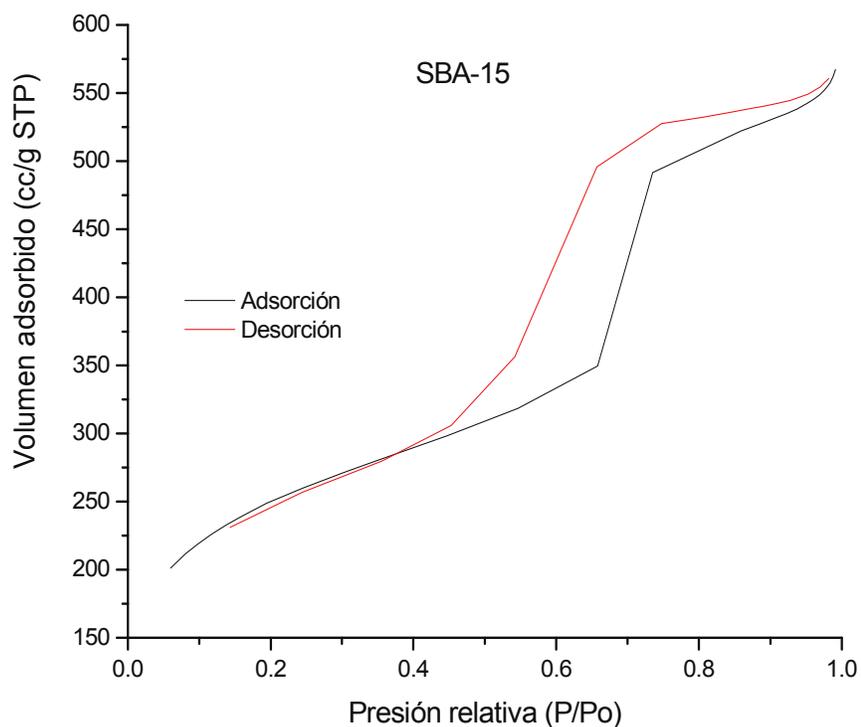


Figura 3.11 Isothermas de adsorción – desorción de $N_2^{*(77^{\circ}K)}$ del soporte catalítico SBA-15.

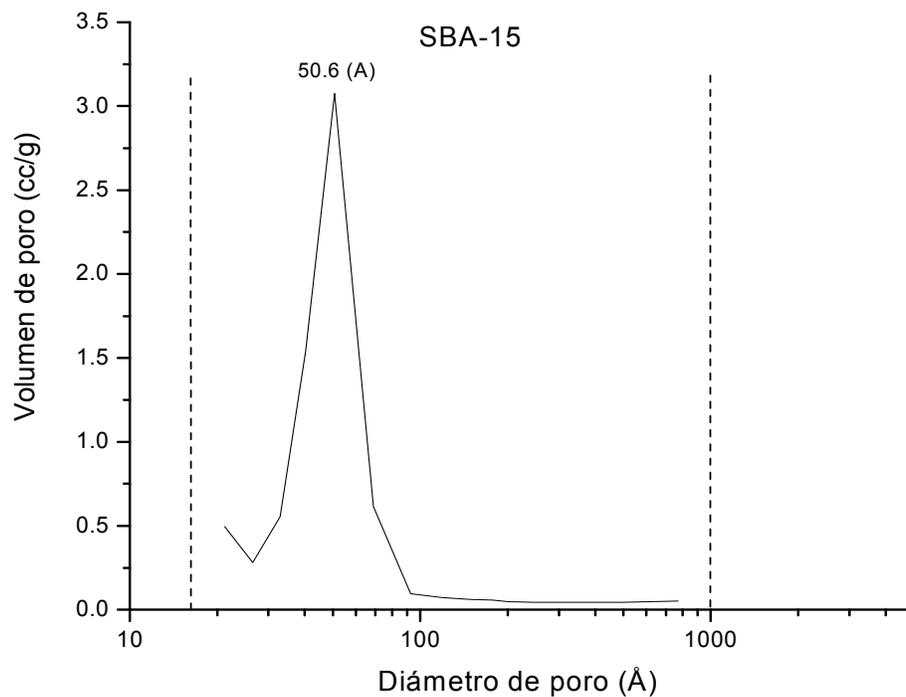


Figura 3.12 Distribución de tamaño de poro del soporte catalítico SBA-15.

Los carburos de NiMo y NiW exhiben isothermas de adsorción de tipo IV (figura 3.13). A valores bajos de presión relativa, se aprecia la adsorción de un volumen muy bajo de N₂ formando primeramente una monocapa y posteriormente una multicapa en los poros del material. A valores intermedios de presión relativa, donde regularmente tiene lugar el fenómeno de condensación capilar se observa un ligero incremento en el volumen de N₂ adsorbido, mientras que una buena parte de la adsorción tiene lugar en la superficie externa del material. El volumen total adsorbido por los carburos resulta muy bajo en comparación con el volumen adsorbido por el soporte catalítico (figura 3.11).

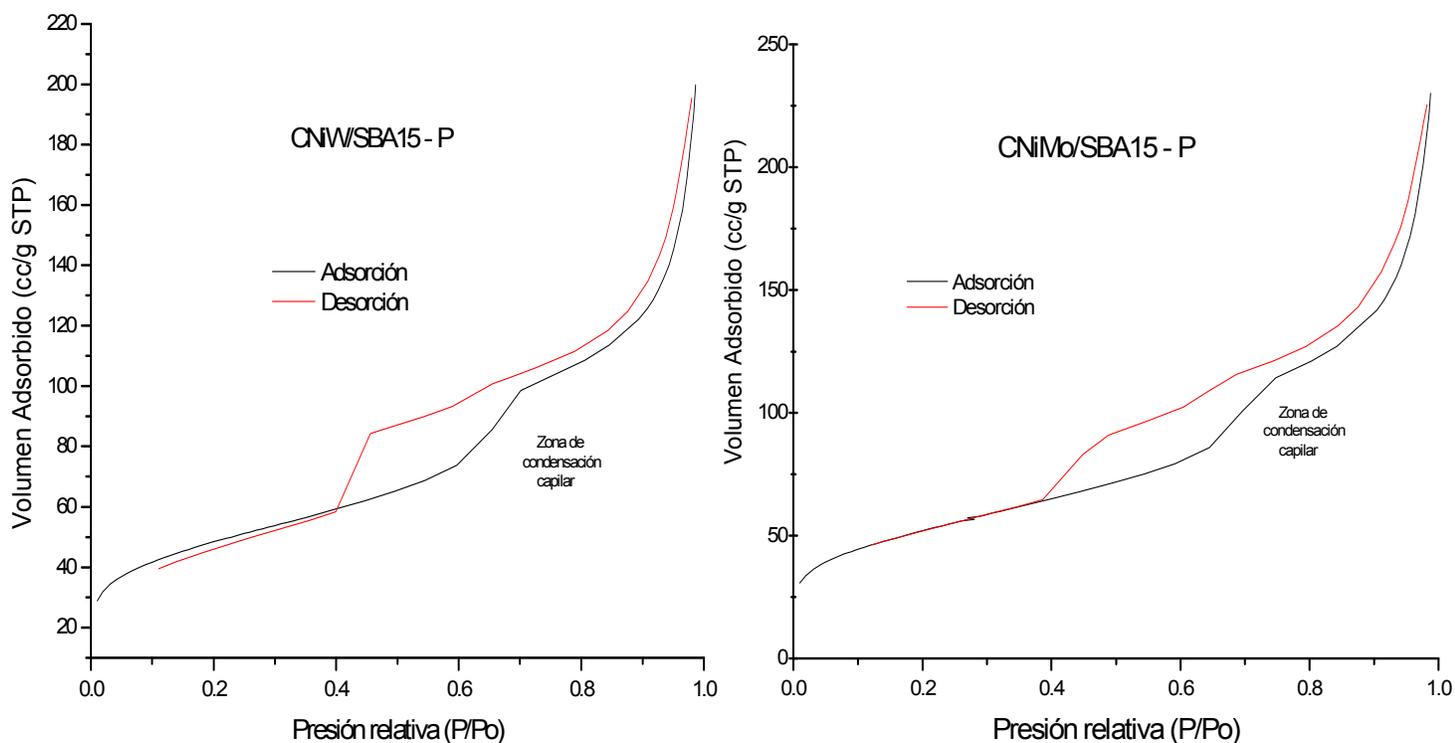


Figura 3.13 Isothermas de adsorción – desorción de los carburos bimetálicos Ni-Mo, Ni-W

La curva de desorción de ambos materiales, muestra una histéresis de tipo H3 que es característica de sólidos formados por agregados ó conglomerados de partículas formadas por láminas paralelas sin tamaño o forma definidos. Este tipo de histéresis podría deberse a los agregados de carbón depositados en el catalizador después de la reducción en presencia de CH₄.

En la figura 3.14 observamos las curvas de distribución de tamaño de poro de los carburos NiMo y NiW con fósforo al 1.5% en peso. Las curvas de distribución de tamaño de poro aparentan una distribución bimodal con dos diámetros principales en 3.3 y 5.4nm aproximadamente, aunque en realidad si se observan bien, se puede apreciar que los poros de entre 10 y 100 nm de diámetro poseen un volumen considerable, por lo que no se puede descartar su existencia, considerando así un amplio rango de diámetros en la distribución de tamaño de poro, descartando la distribución bimodal.

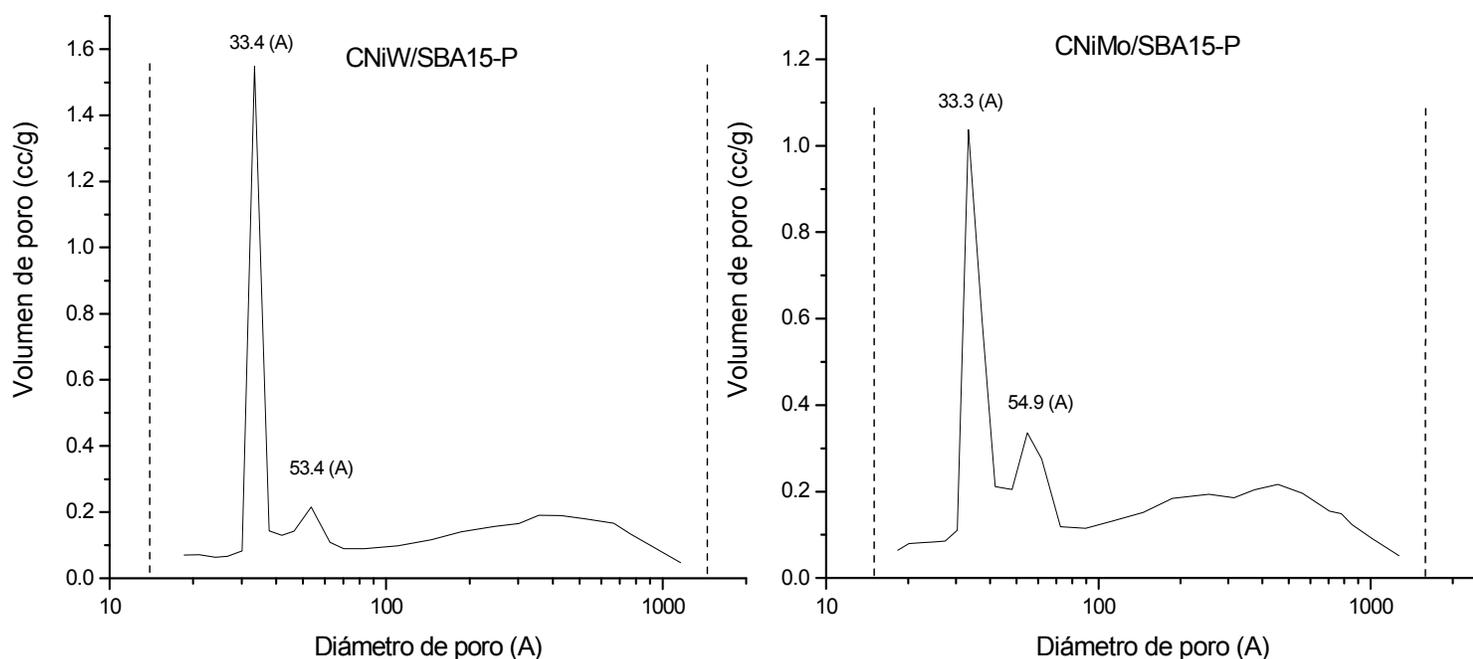


Figura 3.14 Distribución de tamaño de poro de los carburos bimetálicos Ni-Mo, Ni-W

Los catalizadores de la serie Pt/SBA-15, al igual que el soporte mesoporoso SBA-15 presentan una isoterma de adsorción tipo IV, con curva de histéresis tipo H1, propias de partículas sólidas mesoporosas atravesadas por canales cilíndricos de forma y tamaño uniforme (figura 3.15).

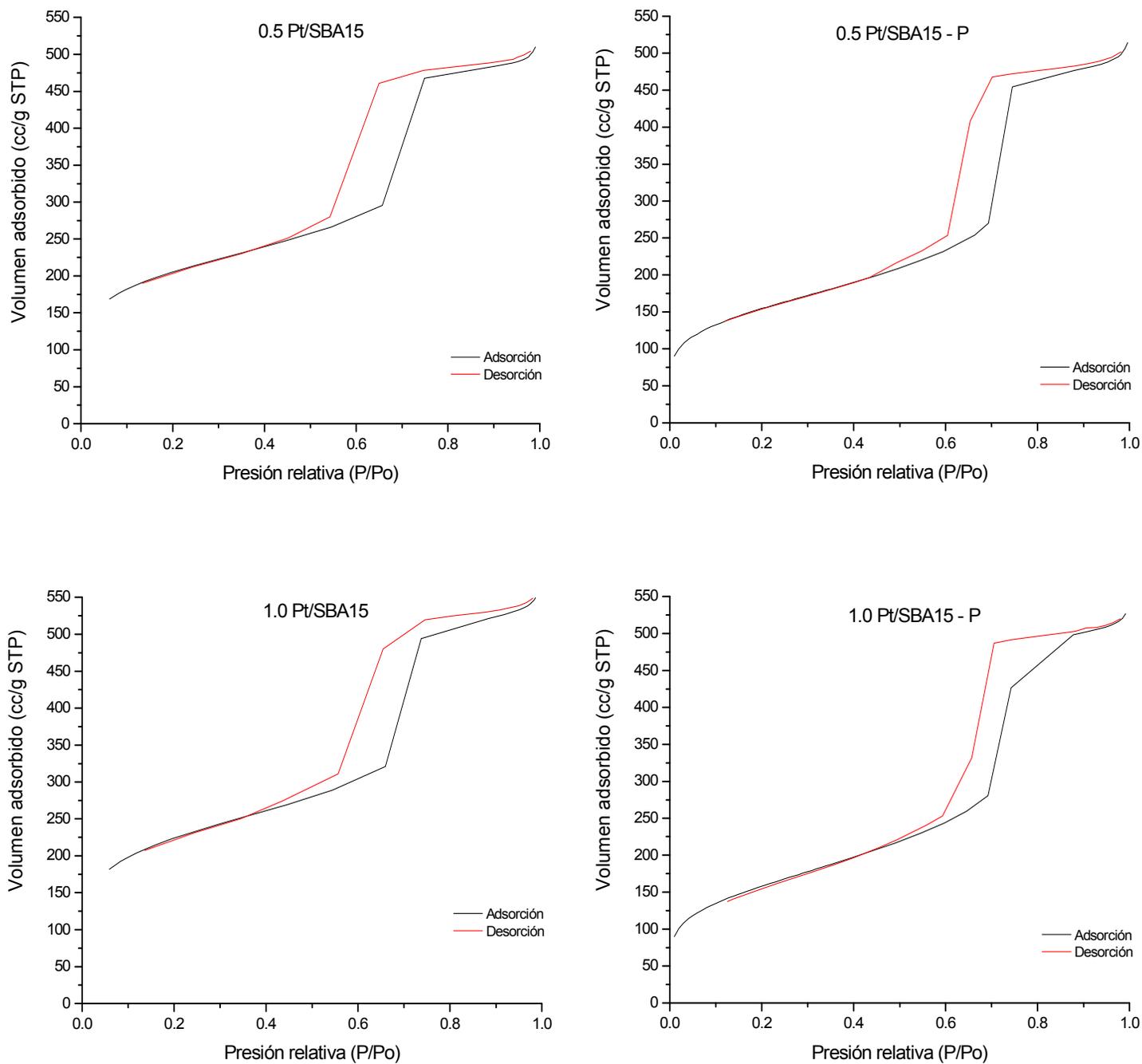


Figura 3.15 Isothermas de adsorción – desorción de N₂ de los catalizadores Pt/SBA-15 con y sin fósforo al 1.5%

Al igual que el soporte SBA-15, los catalizadores Pt/SBA-15 también presentan una distribución unimodal de tamaño de poro con diámetros principales de alrededor de 5 – 6 nm (figura 3.16).

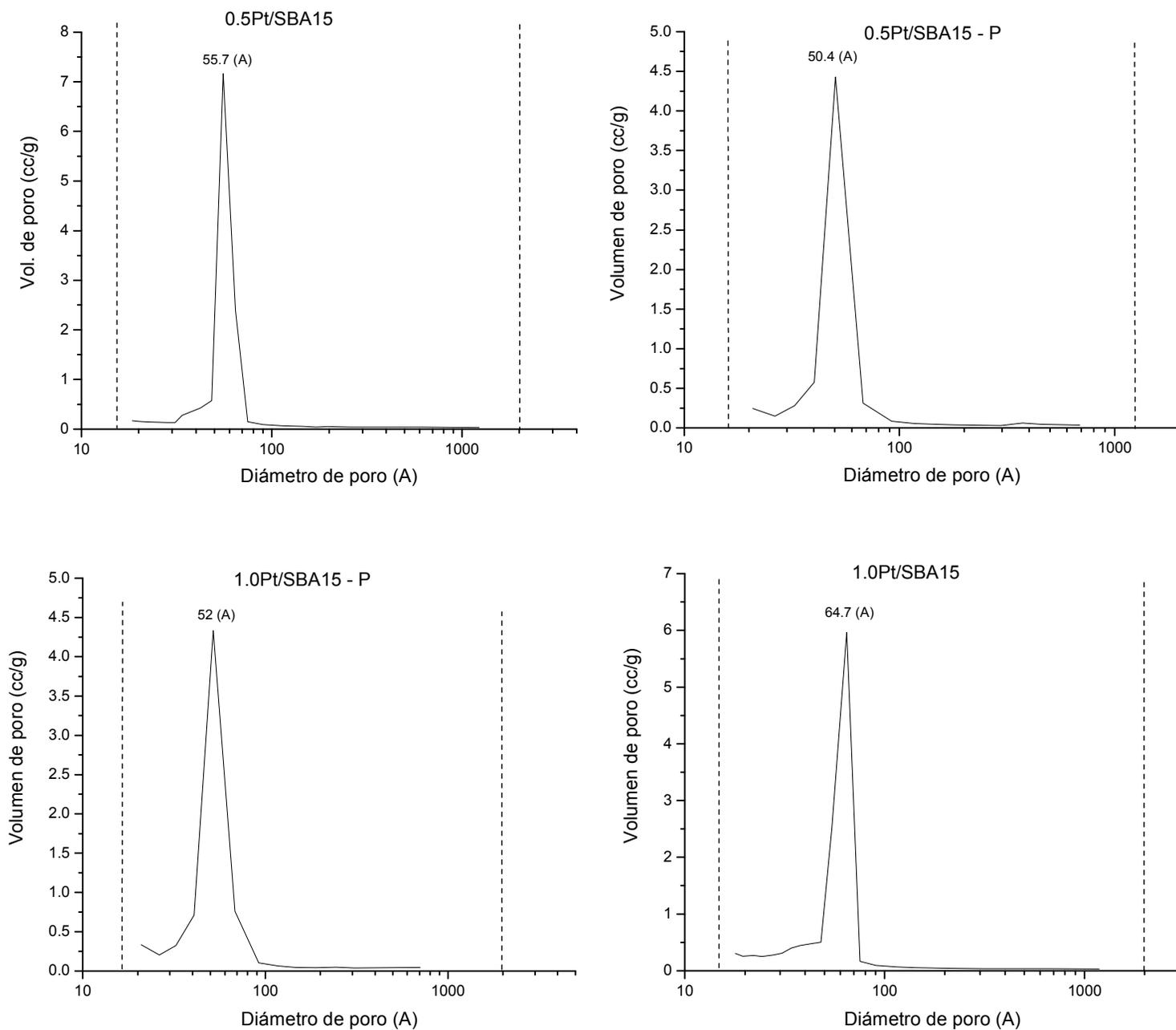


Figura 3.16 Distribución de tamaño de poro de los catalizadores Pt/SBA-15 con y sin fósforo al 1.5%

Los catalizadores impregnados con TFA en solución acuosa conservaron la morfología característica de los materiales mesoporosos con poros cilíndricos de forma y tamaño bien definido. Lo anterior se deduce al observar las isotermas de adsorción tipo IV con histéresis tipo H1 en la desorción (figura 3.17).

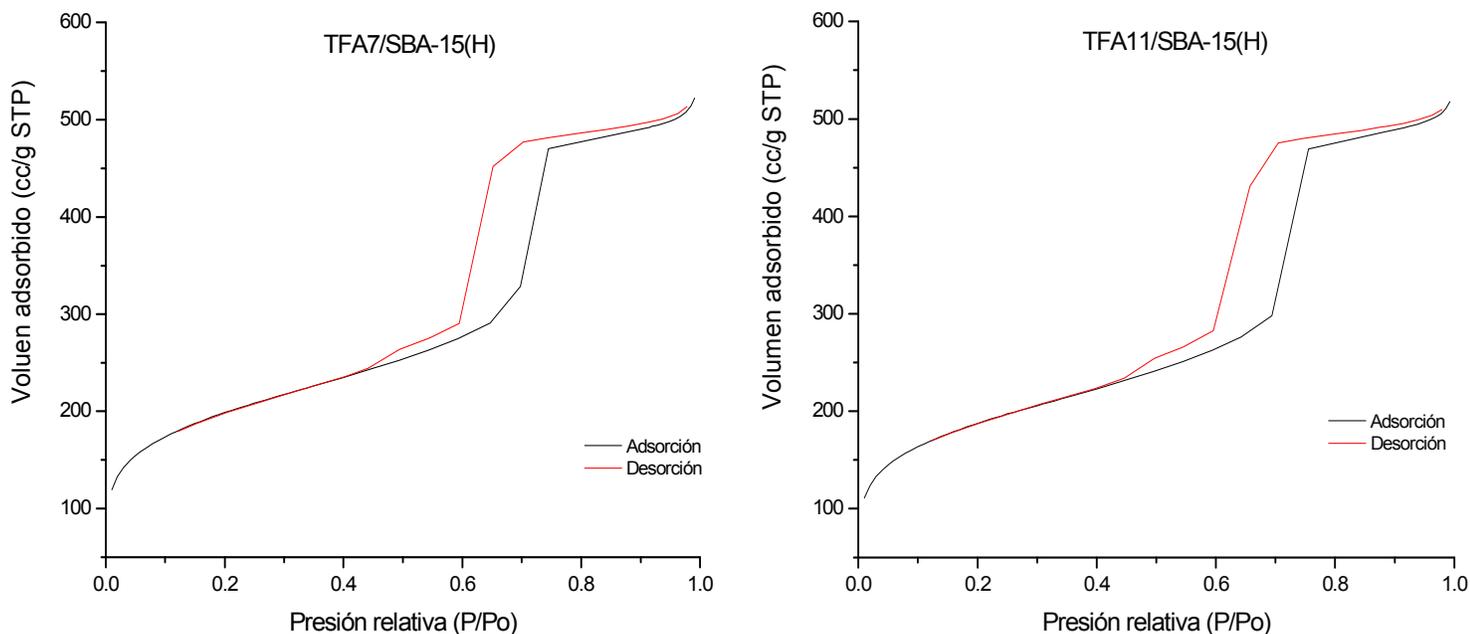


Figura 3.17 isotermas de adsorción – desorción de los catalizadores de ácido tríflico impregnado sobre SBA-15 en solución acuosa.

Después de la impregnación del SBA-15 con TFA la estructura porosa del soporte fue modificada, mostrando una distribución bimodal de tamaño de poro, con 2 tamaños principales de poro de aproximadamente 3.8 y 5.5 nm de diámetro. Esto se observa claramente en la figura 3.18, que muestra la distribución de diámetro de poro de los catalizadores TFA7 y TFA11/SBA-15H. Dichos resultados confirman lo obtenido mediante difracción de rayos X (figura 3.6)

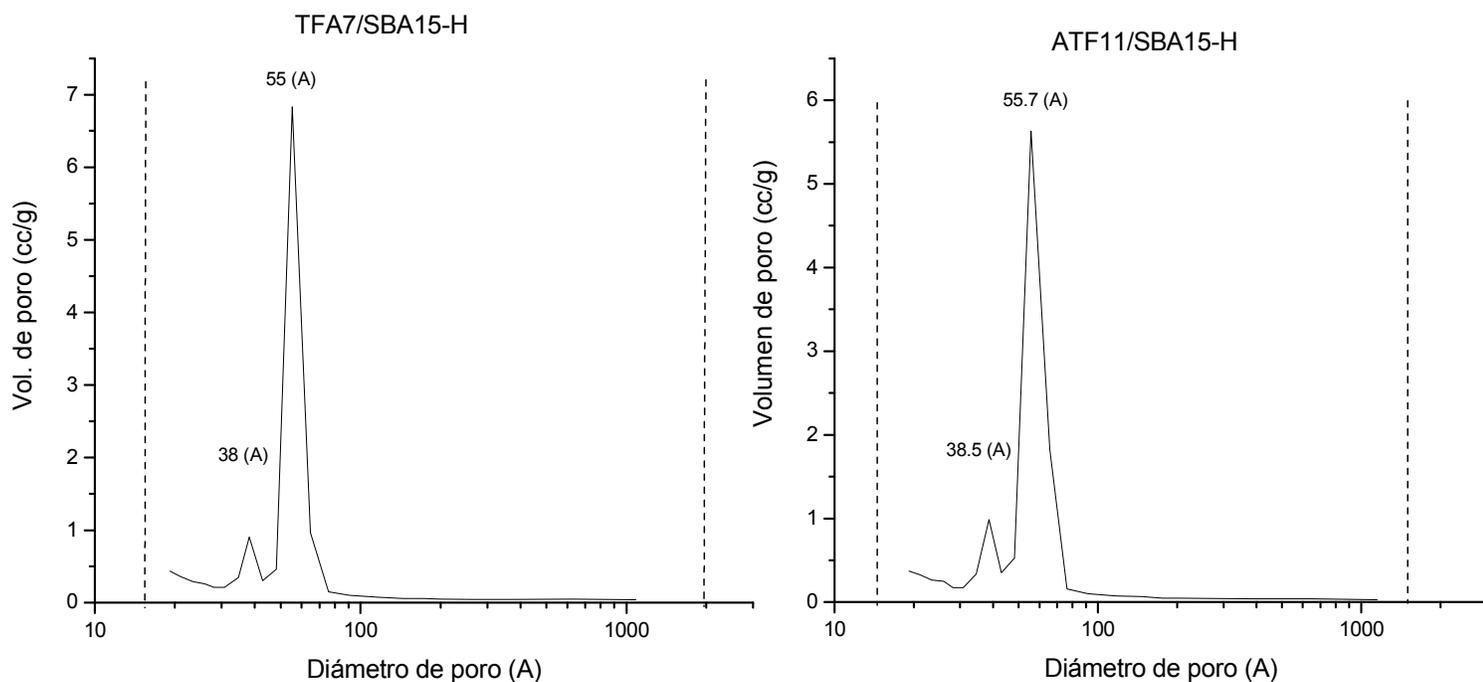


Figura 3.18 Distribución bimodal en el tamaño de poro de los catalizadores TFA/SBA15-H

3.5 Infrarrojo de piridina

Al determinar la distribución de sitios ácidos por infrarrojo mediante el método de adsorción de piridina, solamente cinco de las muestras analizadas presentaron una acidez significativa. Es necesario recordar que al ser la piridina una base mucho más débil que el amoníaco, los sitios ácidos encontrados mediante esta técnica pueden ser considerados como sitios ácidos medios o fuertes; por consiguiente, se debe tener en cuenta que las muestras que no reportaron acidez mediante esta técnica, pueden tener sitios ácidos débiles incapaces de retener a la piridina adsorbida, pero activos a la determinación de acidez total por termodesorción programada de amoníaco.

El espectro IR que se observa en la figura 3.19, corresponde al catalizador identificado como CNW/S15P; esta muestra presenta una banda débil en 1482 cm^{-1} y bandas intensas en 1445 y 1606 cm^{-1} , estas bandas son asociadas a la piridina coordinada a la muestra mediante el par de electrones libres en el nitrógeno, y son características de sitios ácidos Lewis fuertes ⁽⁹⁵⁾. Esta piridina asociada a la muestra desorbe rápidamente antes de los 200°C .

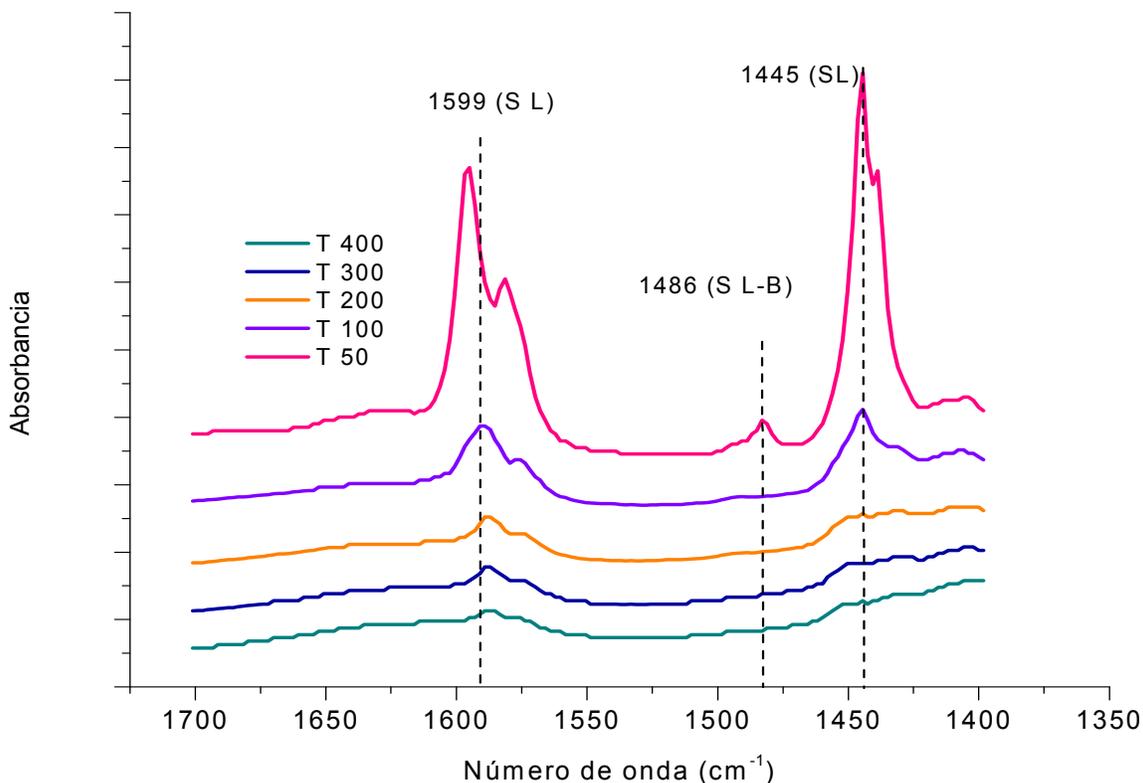


Figura 3.19 Espectro IR de piridina adsorbida en la muestra CNW/S15 – P

El espectro IR de adsorción de piridina correspondiente a los catalizadores de Pt(1% peso)/SBA-15 con y sin fosforo (1.0Pt/SBA15-P, 1.0Pt/SBA15), se presenta en las figuras 3.20 y 3.21 respectivamente. Al igual que el catalizador CNW/S15-P, éstos materiales exhiben una banda débil en 1482 cm^{-1} y bandas intensas características de sitios ácidos Lewis fuertes en 1445 y 1606 cm^{-1} , las cuales comienzan a desaparecer rápidamente a partir de los 100°C .

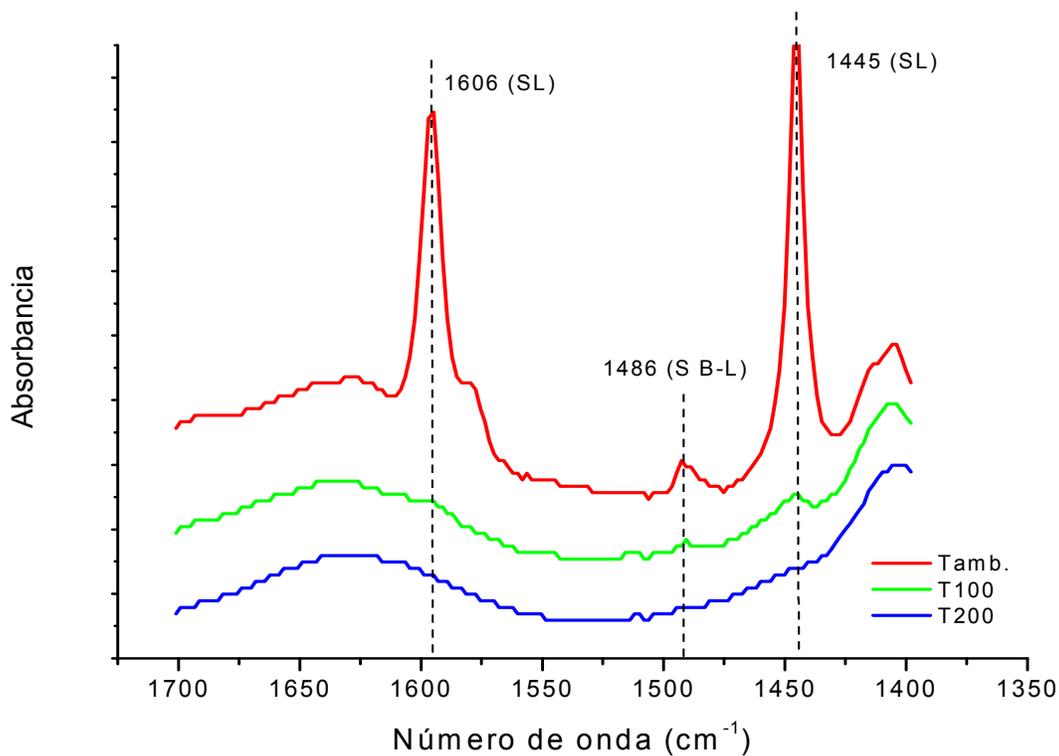


Figura 3.20 Espectro IR de piridina adsorbida en el catalizador 1.0Pt/S15-P

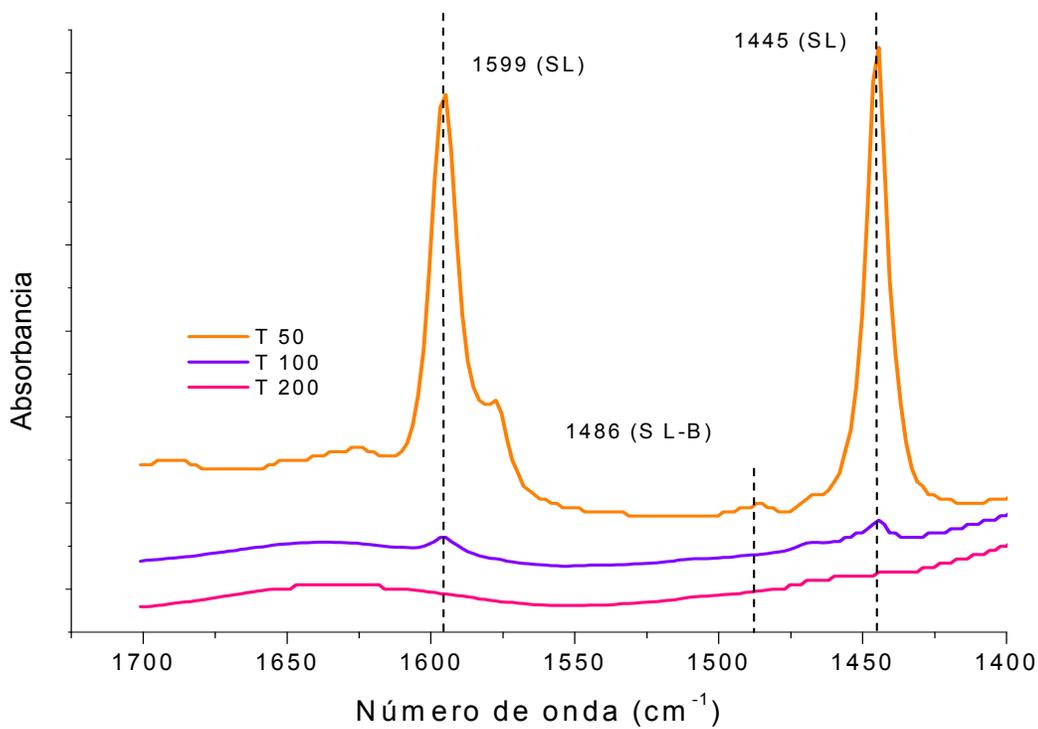


Figura 3.21 Espectro IR de piridina adsorbida en el catalizador 1.0Pt/S15

Al igual que las muestras de platino y el carburo de NiW dopado con fosforo, las muestras impregnadas con ácido triflico (TFA) presentan bandas intensas que desaparecen antes de los 200 °C en 1445 y 1606 cm^{-1} . En este caso, ambas muestras reportan sitios ácidos tipo Brønsted; una banda a 1546 cm^{-1} , asignada a la formación del ion piridinio en la superficie del catalizador, y hacia números de onda más elevados, dos bandas a 1636 y 1626 cm^{-1} relacionados con sitios Brønsted, asignándose como fuertes a los primeros y débiles a los segundos. El catalizador TFA11/S15H, muestra además un incremento considerable con respecto a los demás catalizadores, en la banda a 1490 cm^{-1} , que es característica de sitios ácidos Brønsted y Lewis ⁽⁹⁵⁾. Ambas muestras presentan una banda a 1410 cm^{-1} , esta banda es característica de la interacción de grupos sulfatos activos con bases (piridina en este caso) en la superficie del material (figuras 3.22 y 3.23).

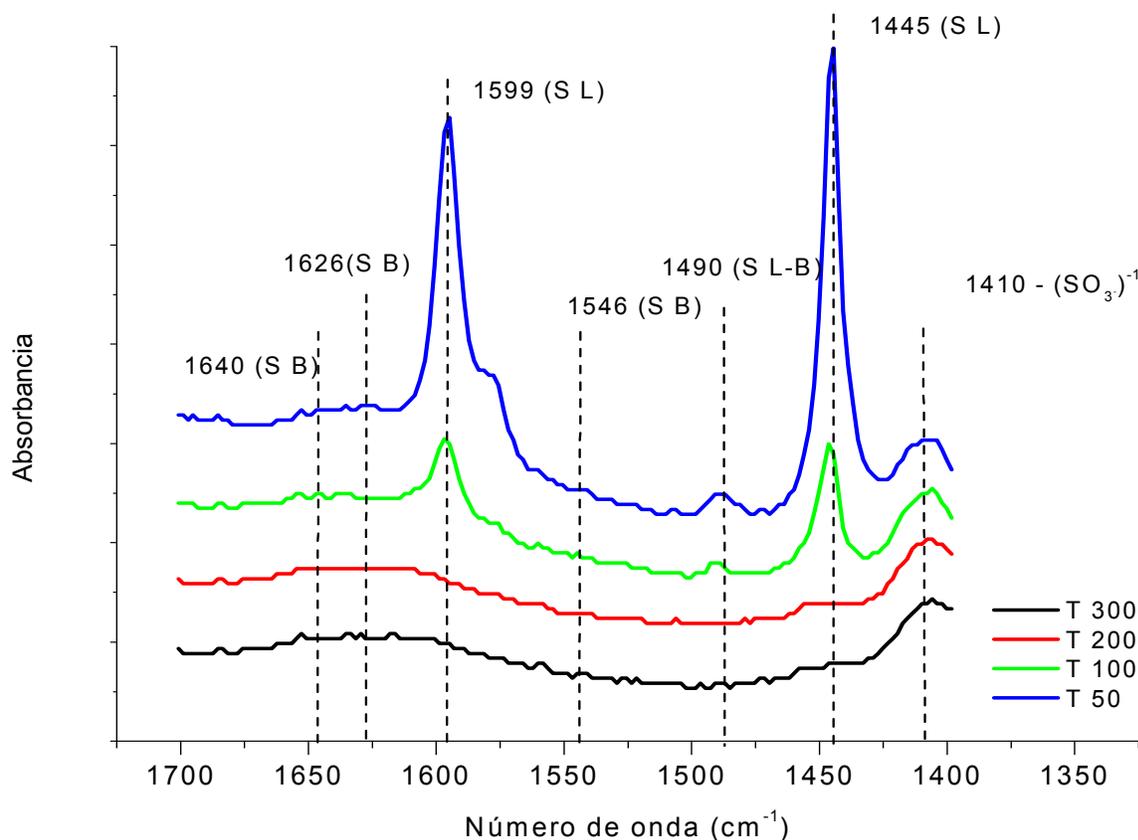


Figura 3.22 Espectro IR de piridina adsorbida en el catalizador TFA7/S15H

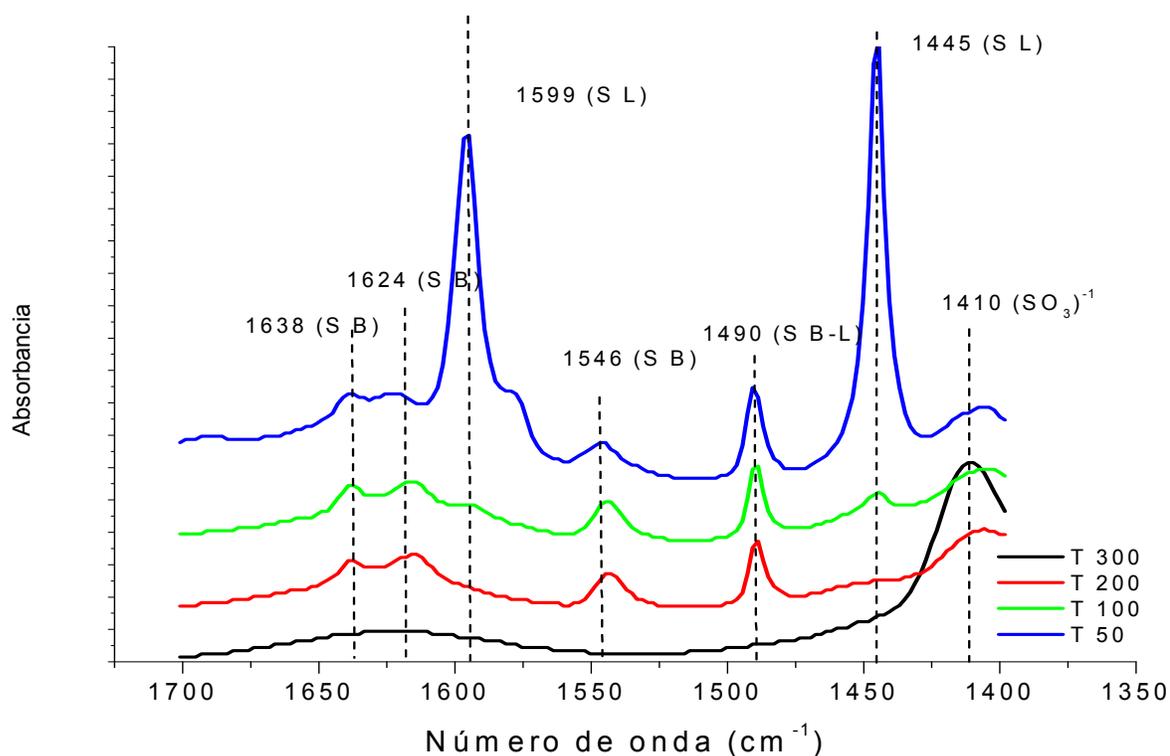


Figura 3.23 Espectro IR de piridina adsorbida en el catalizador TFA11/S15H

Con base en la interpretación de los espectros IR de adsorción de piridina para cada una de las muestras, se puede determinar la distribución de los tipos de sitios ácidos presentes en cada muestra, así como su evolución en función de la temperatura. Los resultados se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Distribución de sitios ácidos en los catalizadores sintetizados

TEMPERATURA	CNW/S15 - P			1.0Pt/S15			1.0Pt/S15 - P			TFA7/S15H			TFA11/S15H		
	B	L	AT	B	L	AT	B	L	AT	B	L	AT	B	L	AT
50	-	141	141	-	206	206	-	410	410	3	497	500	44	606	650
100	-	27	27	-	-	-	-	15	15	3	118	121	63	31	94
200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	4	6	55	2	57
300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	2	-	-	-

B: Acidez Brønsted [$\mu\text{mol/g}$]

L: Acidez Lewis [$\mu\text{mol/g}$]

AT: Acidez total [$\mu\text{mol/g}$]

En la figura 3.24 se observa la evolución de los sitios ácidos Lewis con el efecto de la temperatura en la superficie de cada catalizador. Como se observa claramente en la gráfica, la intensidad de los sitios ácidos desciende notablemente con el incremento de la temperatura, desapareciendo en todos los catalizadores antes de alcanzar los 200 °C.

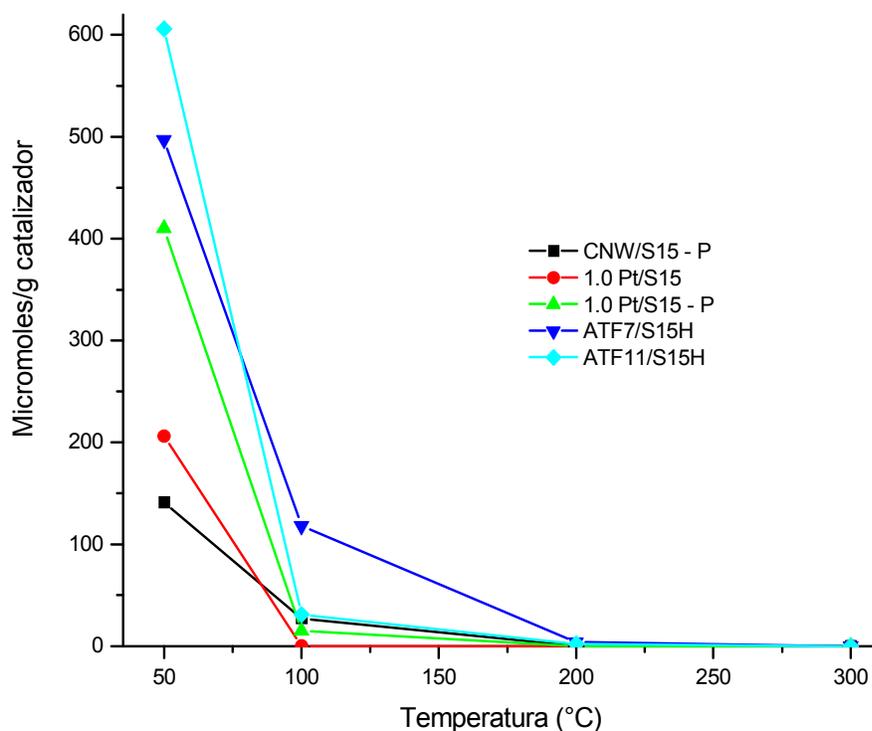


Figura 3.24 Evolución de los sitios ácidos Lewis con respecto a la temperatura

En la figura 3.25 se observa como sólo los catalizadores impregnados con TFA presentan sitios ácidos tipo Brønsted. El catalizador con mayor concentración de ácido triflic reporta una mayor concentración de sitios ácidos; mientras que el catalizador impregnado con menor concentración de ácido, apenas reporta una mínima concentración de sitios ácidos Brønsted. Dichos sitios, resultan térmicamente estables en ambos catalizadores hasta temperaturas cercanas a los 300 °C.

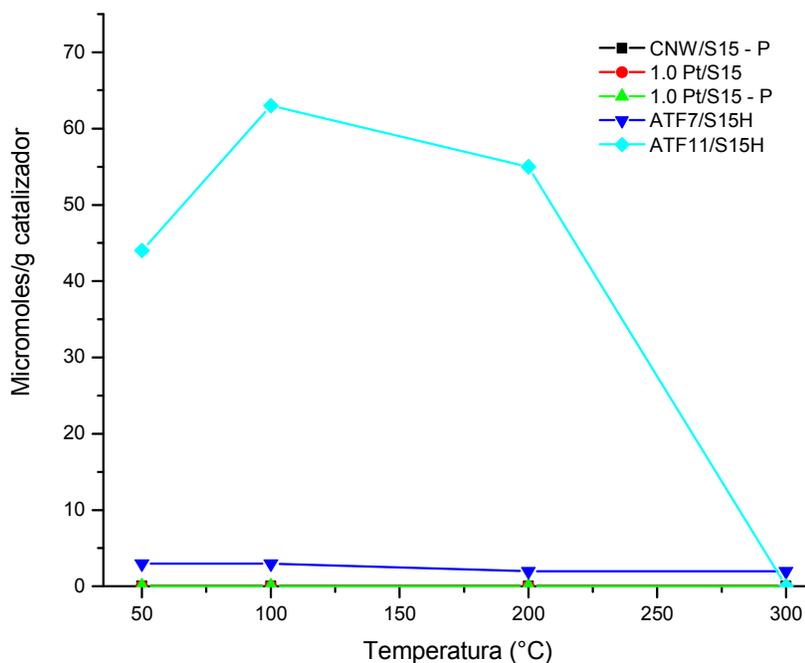


Figura 3.25 Evolución de los sitios ácidos Brønsted con respecto a la temperatura

De manera similar en la figura 3.26 se observa evolución de la acidez total de cada catalizador ante el cambio de temperatura. La tendencia general nos indica una disminución en la concentración de sitios ácidos totales, hasta su desaparición a $T=300^{\circ}\text{C}$.

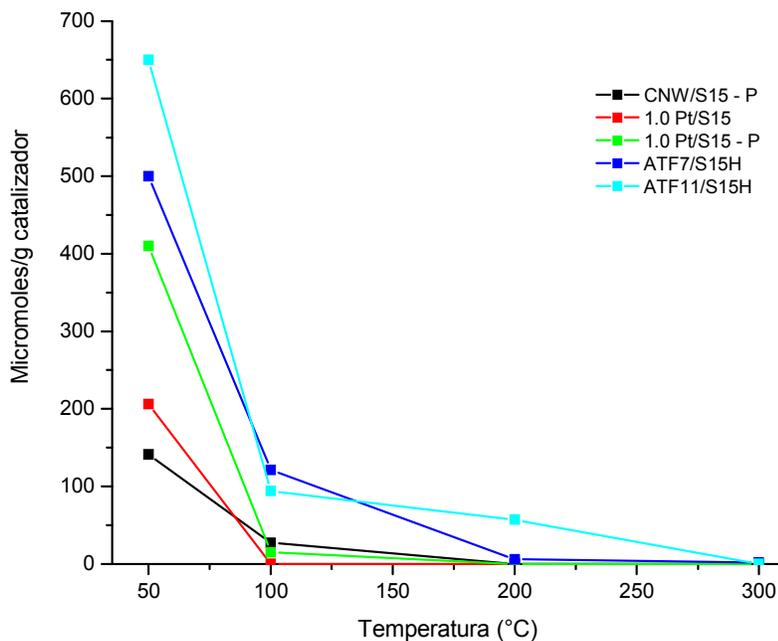


Figura 3.26 Efecto de la temperatura en la concentración de sitios ácidos totales

3.6 Evaluación catalítica en reacción

Con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas de reacción se llevaron a cabo reacciones preliminares con un catalizador industrial de NiMo/ γ -Al₂O₃ (DSD3⁺).

En la figura 3.27 se observa claramente la distribución de productos con a diferentes temperaturas de reacción utilizando éste catalizador; como es notorio, a partir de los 350°C no se observa un aumento considerable en los productos medios que representa la fracción útil, y aunque a temperaturas mayores se aprecia un decremento constante en los residuos pesados, esto se debe principalmente a la generación de gases ligeros incondensables, por lo que se decidió fijar la temperatura óptima de reacción a 350°C.

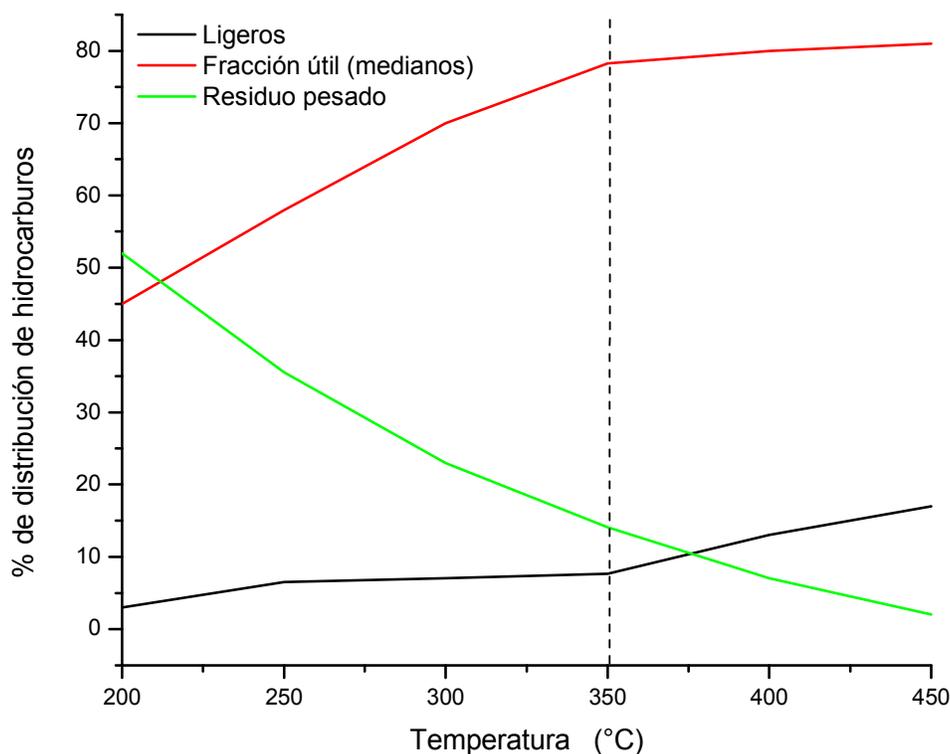


Figura 3.27 Distribución de productos a diferentes temperaturas de reacción.

Una vez decidida la temperatura de operación se utilizó el mismo catalizador industrial para fijar el tiempo de reacción. La figura 3.28 muestra la evolución de los productos con respecto al tiempo, a temperatura constante de 350 °C. Como se observa, después de los 180 min de reacción, no se aprecian cambios considerables en la distribución de los productos, por lo cual se decidió llevar a cabo todas las reacciones subsecuentes a un tiempo fijo de 3 horas.

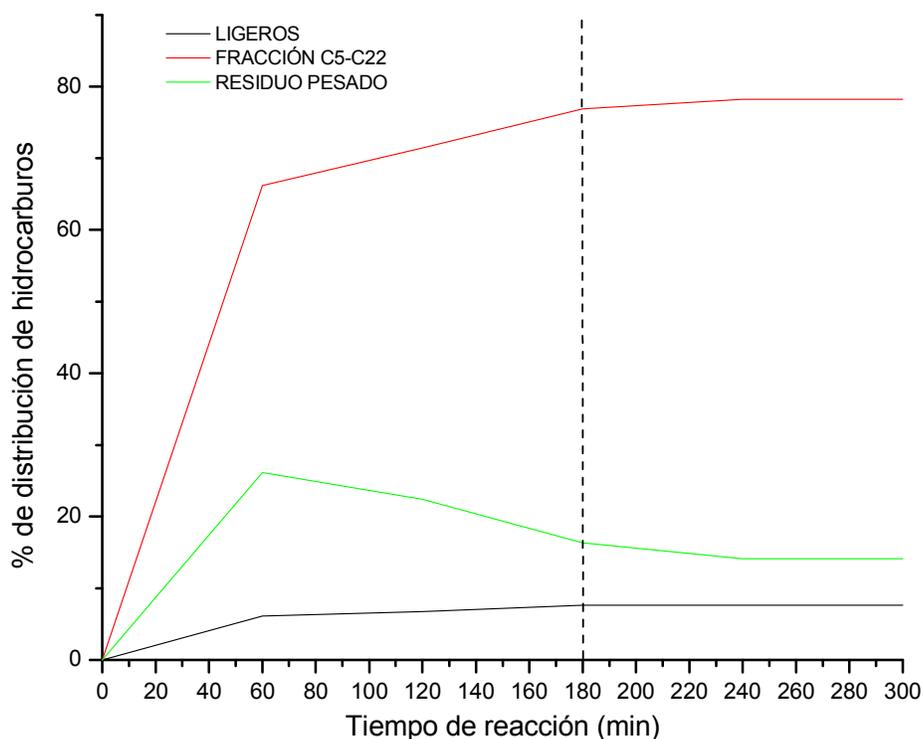


Figura 3.28 Evolución de los productos con el tiempo de reacción a T= 350°C.

Una vez que se fijaron la temperatura y tiempo de reacción, se procedió a probar cada uno de los catalizadores bajo las mismas condiciones. Los productos de reacción fueron identificados anteponiendo HC al nombre del catalizador utilizado en cada reacción, y las fracciones de los hidrocarburos identificados en cada producto fueron definidas como: ligeros (C_1-C_4), nafta (C_5-C_9), kerosina ($C_{10}-C_{14}$), gasoleos ($C_{15}-C_{23}$) y pesados ($>C_{24}$), de acuerdo a la clasificación utilizada por Chow Pangtay (1998) ⁽³⁾.

La figura 3.29, muestra la distribución de los productos hidrocarbúricos normalizada al 100% en las reacciones que utilizaron catalizadores carburados. No se observaron diferencias notorias en la distribución de productos al usar diferentes tipos de carburos, sin embargo los catalizadores dopados con fosforo, mostraron un ligero incremento en la conversión hacia la fracción de nafta con respecto a su homologo sin fosforo. El catalizador CNW/S15-P fue el carburo que arrojó mejores resultados al producir una relación: (nafta)/(residuo pesado) > 1, mientras que dicha relación en los otros tres carburos fue menor que 1.

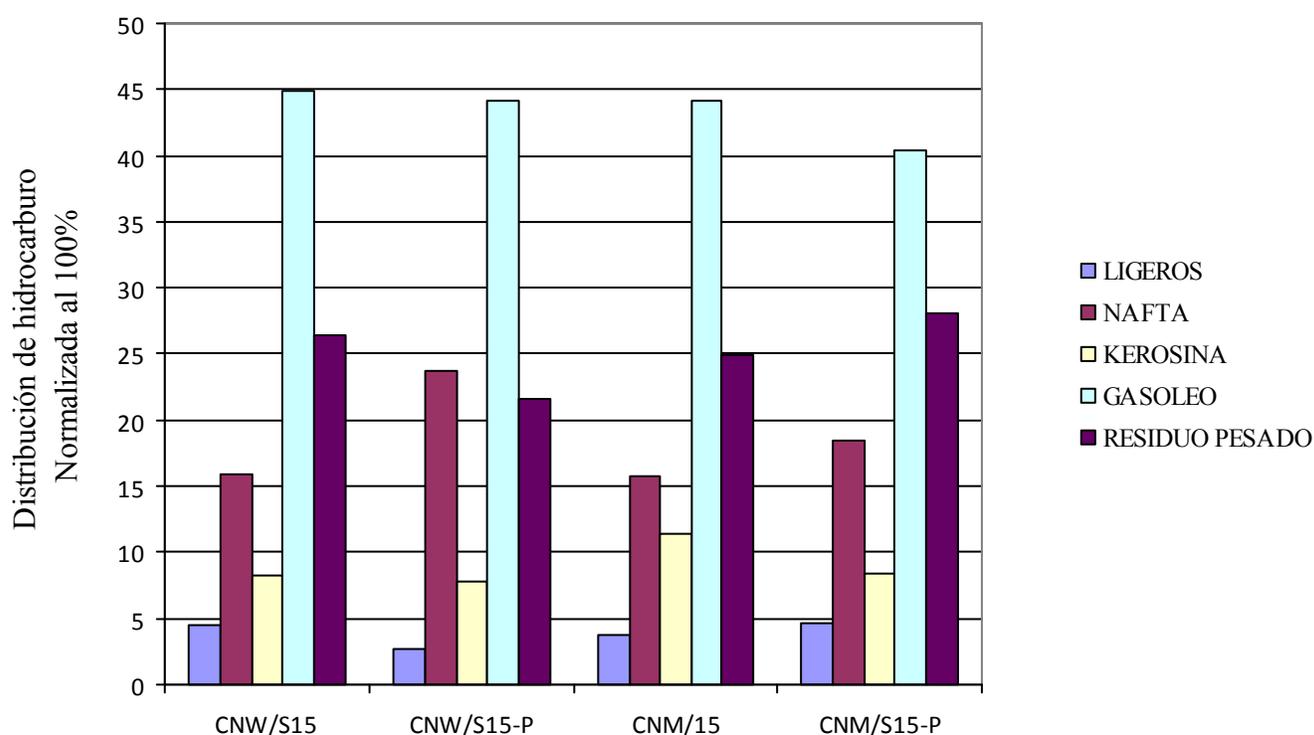


Figura 3.29 distribución de hidrocarburos para las reacciones catalizadas por carburos bimetálicos

La figura 3.30, muestra la distribución normalizada de hidrocarburos en los productos de las reacciones que utilizaron catalizadores de platino (serie Pt/S15). En los catalizadores de esta serie, se observa la baja actividad de los catalizadores 0.5Pt/S15 y 0.5Pt/S15-P hacia la generación de productos ligeros; mientras que los 2 catalizadores con 1% de platino tuvieron conversiones hacia nafta muy similares a las de los carburos bimetálicos, pero con un marcado incremento en la selectividad hacia la formación de querosina y disminución de gasoleo.

El mejor catalizador de esta serie es el 1Pt/S15-P, que mostró una mayor relación (nafta)/(residuo pesado), comparado con los demás catalizadores de platino.

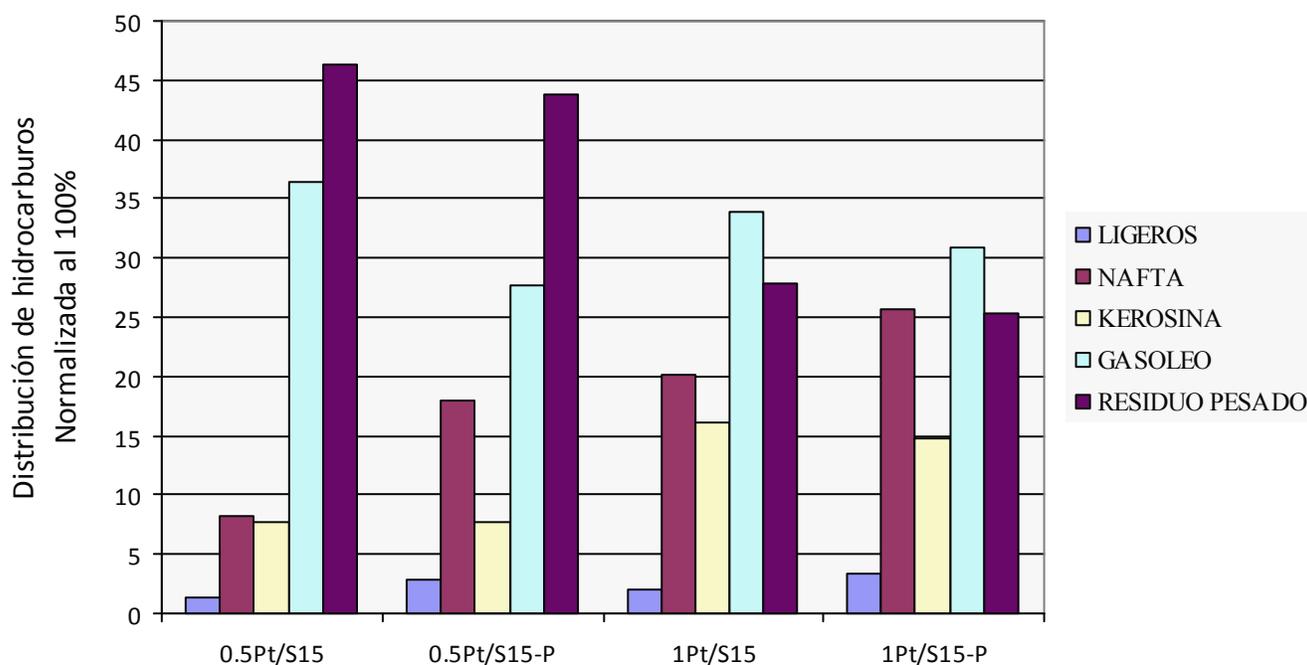


Figura 3.30 distribución de hidrocarburos en la reacciones que utilizaron catalizadores de platino

En cuanto a los catalizadores impregnados en solución acuosa de “ácido trifílico” (serie TFA/S15H), se observa un ligero incremento hacia la producción de nafta, así como una marcada reducción en la fracción de residuo pesado; sin embargo la cantidad de ligeros, que para otras series de catalizadores no había excedido el 5%, se incrementó hasta alcanzar valores cercanos al 20% (ver figura 3.31). Para ésta serie de catalizadores, el material TFA11/S15H mostró la conversión más alta hacia la producción de nafta.

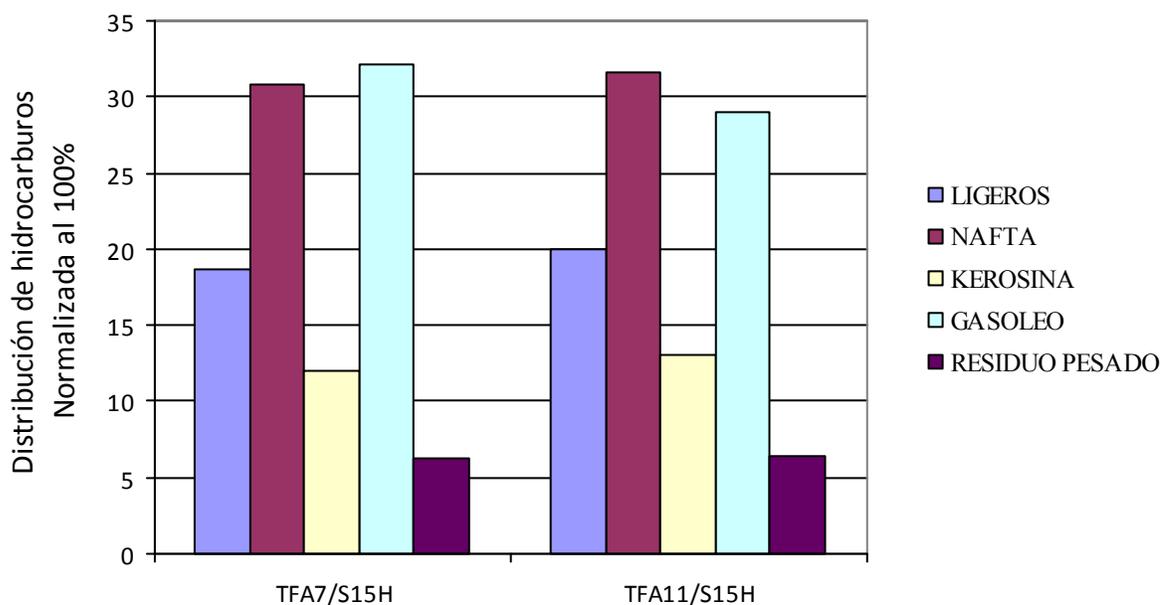


Figura 3.31 distribución de hidrocarburos en las reacciones que utilizaron catalizadores impregnados con ácido trifílico

Los mejores catalizadores de cada serie, fueron comparados con el catalizador industrial bajo las mismas condiciones de operación. También se corrió una reacción sin catalizador para comprobar el efecto termico en el rompimiento de los enlaces C-C y C=C. Los resultados se observan en la figura 3.32, donde se aprecia cómo el efecto térmico no es suficiente para romper las moléculas más pesadas de hidrocarburo, generando una gran cantidad de gasoleo y residuo pesado. En cuanto al catalizador industrial, muestra una menor generación de residuos pesados en comparación con los catalizadores de platino y los carburos bimetálicos; se observa como su selectividad se encuentra orientada hacia la formación de gasoleo, y su producción de nafta

apenas rebasa el 10%. Esto contrasta con los catalizadores sintetizados, ya que todos estos muestran conversiones cercanas al 20% en la producción de la fracción C₅ – C₁₀.

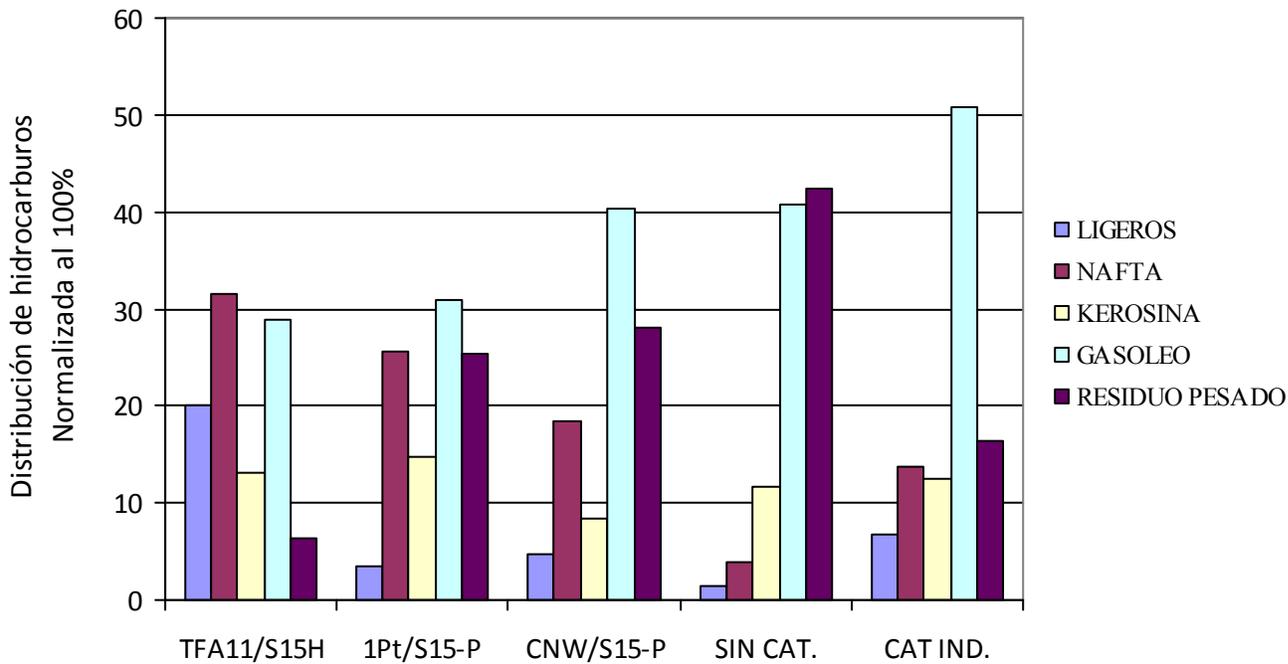


Figura 3.32 comparación entre los catalizadores sintetizados, catalizador industrial y reacción sin catalizador a T= 350°C y 3hrs de reacción

La conversión de ácidos grasos en hidrocarburos, fue medida en un catalizador de cada serie, considerando aquellos que tuvieron una mejor selectividad hacia la fracción de nafta y querosina. Las pocas diferencias que existen en la selectividad de los catalizadores de una misma serie, hacen suponer que sus conversiones totales, se pueden considerar iguales o muy parecidas.

En la tabla 3.3 se reportan las cantidades de ácidos grasos detectados en los tres productos de reacción analizados (HC-CNW/S15-P, HC-1.0Pt/S15-P y TFA11/S15H) y en el reactante inicial (AV-CAO); mientras que en la figura 3.33 se muestran los valores de conversión en cada reacción; calculados a partir de la cantidad ácidos grasos remanentes en cada producto comparada con la cantidad de ácidos grasos presentes en la muestra analizada del aceite utilizado como reactante inicial.

Tabla 3.3 Composición de ácidos grasos en el reactante, y remanente de estos en los productos de reacción (ver anexo C).

Componente	Reactante AV-CAO		Producto HC-CNiW/S15		Producto HC-Pt/S15		Producto HC-TFA11/S15	
	Masa (mg)	% Peso	Masa (mg)	% Peso	Masa (mg)	% Peso	Masa (mg)	% Peso
C16:0	0.51	6.34	0.61	20.47	1.2	19.93	N.D.	0
C18:2	0.66	8.20	0.07	2.35	0.38	6.31	N.D.	0
C18:1	6.63	82.36	1.82	61.07	3.57	59.30	N.D.	0
C18:0	0.2	2.48	0.43	14.43	0.76	12.62	0.07	100
C20:1	0.03	0.37	0	0.00	0.01	0.17	N.D.	0
C20:0	0.02	0.25	0.05	1.68	0.1	1.66	N.D.	0
Total	8.05	100.00	2.98	100.00	6.02	100.00	0.07	100

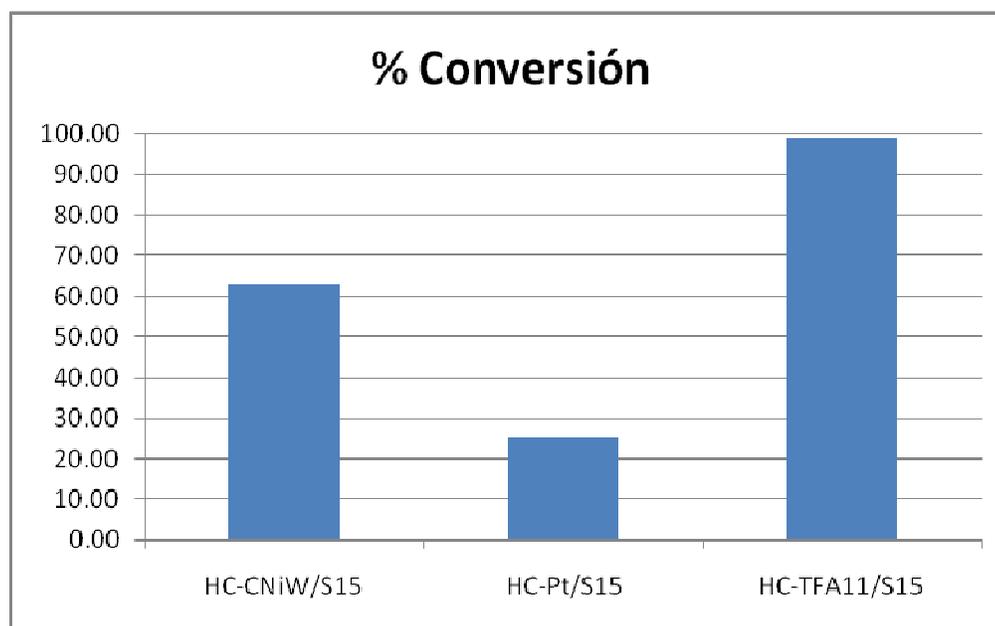


Figura 3.33 conversión en la reacción de hidrodesintegración de aceite vegetal para producir hidrocarburos.

En la figura 3.34 se aprecia la distribución total de los productos en las reacciones catalizadas por los materiales TFA11/S15P, CNW/S15P y 1.0Pt/S15P. el porcentaje de selectividad en esta gráfica fue calculado con base en la conversión total y la distribución normalizada de los productos hidrocarbúricos y permite observar de manera más precisa la selectividad de cada catalizador hacia la fracción de nafta. Resulta evidente que el catalizador de ácido tríflico muestra el mejor rendimiento hacia la fracción C₅ – C₁₀ (más del 30%), mientras que el catalizador de platino soportado presenta un rendimiento muy bajo, no mayor al 10% peso de los productos totales.

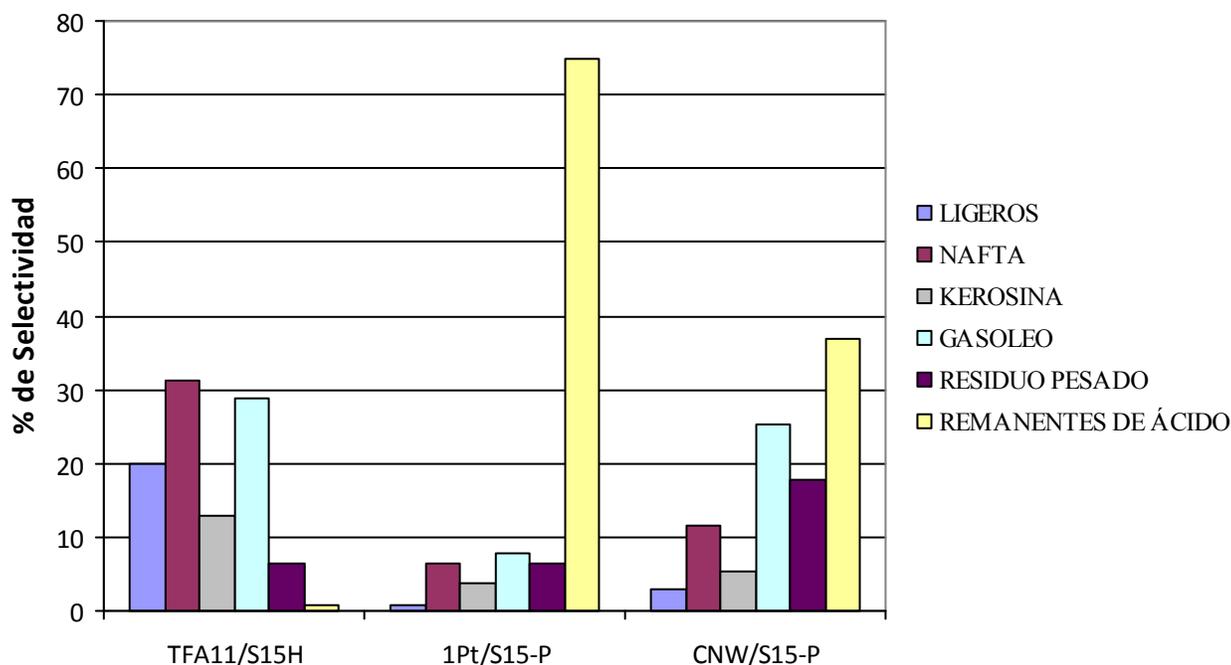


Figura 3.34 selectividad total de los productos para los mejores catalizadores de cada serie

3.7 Propiedades de los productos

La tabla 3.4 reporta algunas de las propiedades físicas más importantes tanto para los productos de reacción, como para diferentes tipos de crudo y combustibles comerciales. Los valores de densidad y viscosidad para los productos de reacción son consistentes con la composición de las muestras. Los valores de densidad API de la mayoría de los productos de reacción se encuentran muy cercanos a los 22.3° API, valor que corresponde al límite entre un crudo mediano y uno pesado; de igual manera los valores de viscosidad de dichos productos se encuentran más cercanos a los de un crudo de tipo pesado que a los de uno mediano. Sólomente las muestras de la serie HC-TFA/S15H, tienen valores de viscosidad y densidad que corresponden por completo a un crudo de tipo medio, lo cual es congruente con el análisis de su composición presentado en 3.6.

Muestra	Gravedad específica (d_4^{20})	°API	Viscosidad (cp)
HC-0.5Pt/S15	0.9220	21.3	469.30
HC-0.5Pt/S15P	0.9196	21.7	269.18
HC-1.0Pt/S15	0.9143	22.6	218.87
HC-1.0Pt/S15P	0.9114	23.1	193.27
HC-CNM/S15	0.9202	21.6	375.18
HC-CNM/S15P	0.9196	21.7	263.00
HC-CNW	0.9178	22.0	261.12
HC-CNW/S15P	0.9155	22.4	207.56
HC-TFA7/S15H	0.9016	24.8	34.66
HC-TFA11/S15H	0.8965	25.6	24.22
Crudo ligero ⁽¹⁰²⁾	0.8409	36.0	8.03
Crudo mediano ⁽¹⁰²⁾	0.9019	24.7	73.79
Crudo pesado ⁽¹⁰²⁾	0.9632	14.8	858.87
Diesel	-	-	3.16
Gasolina	-	-	0.18
AV-CAO	0.9143	22.6	74.82

CAPÍTULO IV

4. Conclusiones

Se sintetizaron 12 catalizadores divididos en 3 series: Carburos bimetálicos de Ni-Mo y Ni-W, ácido trifluorometansulfónico impregnado en medio acuoso y acetona (mejor conocido como ácido tríflico) así como de platino, todos ellos soportados en el sólido mesoporoso SBA-15. El soporte y los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X, fisisorción de N₂, microscopía electrónica de transmisión y barrido y adsorción de piridina por DRIFTS.

Los resultados de DRX, mostraron en el soporte 3 picos principales a bajo ángulo en la escala 2θ , que corresponden a los planos (100), (110) y (200) asociados a un ordenamiento poroso con arreglo hexagonal. Después de la impregnación de las fases activas en el soporte, solo los catalizadores de platino soportado y de ácido tríflico impregnado en medio acuoso conservaron dicho ordenamiento poroso. En el caso de los catalizadores de ácido tríflico impregnado con acetona y la serie de carburos bimetálicos, el arreglo hexagonal de poros desapareció por completo, esto se hizo evidente con la ausencia de los picos a 0.9 , 1.6 y $1.8^\circ 2\theta$ en el patrón de difracción de rayos X de dichos materiales.

Los análisis texturales mostraron un área específica de aproximadamente $900 \text{ m}^2/\text{g}$ en el soporte catalítico. La impregnación de las diferentes fases activas en el soporte provocó decrementos en el área del mismo, arrojando valores que van desde aproximadamente 200 hasta los $700 \text{ m}^2/\text{g}$ para las diferentes series de catalizadores. Solamente los catalizadores del tipo TFA/S15A (ácido tríflico impregnado sobre SBA-15 en solución de acetona), mostraron áreas demasiado bajas y propiedades texturales deficientes, por lo que se decidió no seguir trabajando con ellos. Los diámetros promedios de poro en catalizadores y soporte mostraron valores entre 4 y 7 nm , lo que los ubica dentro del rango de los mesoporos.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión y barrido del soporte catalítico, confirmaron los datos obtenidos mediante difracción de rayos X y adsorción física de N₂. En el caso del catalizador TFA11/S15H, se observó la aparición un arreglo de poros con mayor diámetro y distancia interplanar que el soporte original, esto probablemente debido a un efecto abrasivo del ácido triflico en algunas zonas porosas del soporte. Dichas imágenes corresponden con el patrón de difracción de rayos X de la muestra.

La adsorción de piridina, monitoreada mediante infrarrojo por transformada de Fourier con y sin reflectancia difusa, mostró la presencia de sitios ácidos Lewis de carácter medio en los catalizadores de platino al 1.0%, así como en el carburo de Ni-W dopado con fósforo. Solo los catalizadores impregnados con ácido triflico en solución acuosa, presentaron sitios ácidos tipo Brønsted en su superficie.

Los catalizadores sintetizados fueron utilizados en la reacción de hidrogenación de aceite vegetal para la producción de biocombustibles. Aquellos que reportaron una mayor cantidad de sitios ácidos Brønsted en su superficie, mostraron la mejor actividad en dicha reacción. Así mismo, los catalizadores con menor área específica (catalizador industrial y carburos bimeálicos), mostraron una mayor selectividad hacia la formación de gasoleo y productos de corte medio. Los catalizadores de la serie TFA/S15H mostraron una mayor selectividad hacia la formación de la fracción de nafta (>30%), mientras que los demás materiales tuvieron conversiones de ácidos grasos hacia hidrocarburos, más bien bajas, con remanentes de ácidos grasos que van desde un 30 hasta un 70%.

La viscosidad y densidad API de los productos de reacción fueron medidas y comparadas con las de fracciones ligeras, medianas y pesadas de crudo, así como con diesel y gasolina comercial. La mayoría de los productos de reacción mostraron propiedades cercanas a las de un crudo pesado; sin embargo, los productos de la serie HC-TFA/S15H, presentaron características propias de un crudo de tipo medio.

BIBLIOGRAFÍA

1. Colin J. Campbell; Jean H. Laherrère; “The End of Cheap Oil”, Scientific American, 1998
2. www.imp.mx
3. Chow Pangtay; “Petroquímica y sociedad”, Fondo de Cultura Económica, 1998
(<http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/html/quimica.html>)
4. James H. Gary; Glenne E. Handwerk; “Petroleum Refining, Technology and Economics”, Marcel Dekker, Inc., 1994
5. Charles N. Satterfield; “Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice”, Mc. Graw-Hill, 2^o Edición, 1991
6. Bioenergy: Frequently Asked Questions, BIN (Bioenergy Information Network), BIN website (<http://bioenergy.ornl.gov/faqs>), 2002
7. Biocombustibles, Journey to Forever website (<http://journeytoforever.org/es/biocombustibles.htm>), 2006
8. ¿Qué es la Biogasolina?, ACERCAR website (<http://www.acercar.org.co>), 2007
9. Sang Ooi; R. Zakaria; A. R. Mohamed; S. Bhatia; React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 84, No. 2, 295-302, 2005
10. W. Charusisri; T. Vltidsant; Energy and Fuels, 19, 1783 – 1789, 2005
11. Aplicación de la biotecnología moderna al mejoramiento de los aceites, Porqué biotecnología? website (<http://porquebiotecnologia.com.ar>), Edición No. 66, 2005

12. Calvo, M; “Bioquímica de los alimentos”,website (<http://milksci.unizar.es/bioquimica>), 2005
13. Los aceites vegetales comestibles,
website (<http://portal.aniam.com/uploads/losaceitesvegetales.pdf>)
14. Becerra, R; Asociación Americana de Soya, A.C., VI Congreso Regional de Químicos Farmacéuticos Biólogos, 2004
15. Organización de las Naciones Unidas para Agricultura y la Alimentación, OMS. “Informe de la 17° reunión del comité de CODEX sobre grasas y aceites”, 2001
16. Domínguez José M; Schifter Isaac; “Las arcillas, el barro noble”, Fondo de Cultura Económica, S.A. de CV., 1992
17. Kresge, C.T.; Leonowicz, M; Roth, W.; Vartulli J.; Beck J. S.; Nature, 359, 710, 1992
18. Beck J. S.; Vartulli J.; Roth, W.; Leonowicz, M; Kresge, C.T.; Schmitt K.; Chu C.; Olsen, D.; Sheppard E.; McCullen S.; Higgins, J.; “A New Family of mesoporous Molecular Sieves prepared with a Liquid Crystal Templates”, J. Am. Chem. Soc, 114, 10835, 1992
19. Beck J. S.; “Method for Synthetizing Mesoporous Material”, U.S. patent 5, 057, 296, 1991
20. Verhoef M.J., Koyman P.J., Peters J.A., Van Bekkum H., Micropor. and Mesopor. Mat., 365, 1999.
21. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F., Stucky, G. D., J. Am. Chem. Soc., 120, 6024-6036, 1998.
22. Nishiyama N., Koide A., Egashira Y., Ueyama K., Chem Common., 2147, 1998.

23. Park D., Nishiyama N., Egashira Y., Ueyama K., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 66, 69-76, 2003.
24. Yamada T., Zhou H., Asai K., Honma I., *Materials Letters*, 56, 93-96, 2002.
25. Sayari A., Han B. H., Yang Y. J. *Am Chem. Soc.*, 126, 14348, 2004.
26. Zhao D., Sun J., Li Q., Stucky G. D., *Chem. Mater.*, 12, 275, 2000.
27. Galarneau A, Desplandier-Giscard D., Di Renzo F, Fajula F., *Catalysis Today*, 68, 191-200, 2001.
28. Van Der Voort P., Ravikovitch P. I., De Jong K. P., Benjelloun M., Van Bavel E., Janssen A. H., Neimark A. V., Weckhuysen B. M., and Vansant E. F., *J. Phys. Chem. B.*, 106, 35, 5873-5877, 2002.
29. Flodström Katarina y Alfredsson Viveka, *Microporous and Mesoporous Materials*, 167-176, 59, 2003.
30. Kleitz Freddy, Schmidt Wolfgang, Schüth Ferdi, *Microporous and Mesoporous Mat.*, 65, 1-29, 2003.
31. Sayari A., Yang Y., *Chem. Mater.*, 17 (24), 6108 -6113, 2005.
32. Celer E. B., Kruk M., Zuzek Y., Jaroniec M., *J. Mater. Chem.*, 16, 2824-2833, 2006.
33. Klimova T, Esquivel A., Reyes J., Rubio M., Bokhimi X., Aracil J., *Microporous and Mesoporous Materials*, 93, 331-343, 2006.

34. Vradman Leonid, Titelman Leonid, Herskowitz Moti, *Microporous and Mesoporous Materials*, 93, 313-317, 2006.
35. Zhang W. H., Zhang L., Xiu J., Shen Z., Li Y., Ying P., Li C., *Microporous and Mesoporous Mat.*, 89, 179-185, 2006.
36. Yamada T., Zhou H., Asai K., Honma I., *Materials Letters*, 56, 93-96, 2002.
37. Volpe L. y Boudart M., *Journal of Solid State Chemistry.*, 59, 332-347, 1985.
38. D.J. Sajkowski, S.T. Oyama, *Appl. Catal.* 134, 339, 1996.
39. V. Heine, *Phys. Rev.* 153, 673, 1967.
40. Li S., Kim W. B., Lee J. S., *Chem Mater*, 10, 1853-1862, 1998
41. Choi J. S., Bugli G., Djega-Maradassou G., *J. Catal.*, 193, 238, 2000.
42. K. Miga, K. Stanczyk, C. Sayag, D. Brodzki, G. Djega-Mariadassou, *J. Catal.* 183, 63, 1999.
43. Rodríguez J. A., Dvorak J., y Jirsak T., *J. Phys. Chem. B*, 104, 11515-11521, 2000.
44. Oshikawa K., Nagai M., Omi S., *J. Phys. Chem B.*, 105, 9124-9131, 2001.
45. Da Costa P, Lemberon J-L., Potvin C., Manoli J.-M., Perot G., Breysee M., Djega-Mariadassou G., *Catalysis Today*, 65, 195-200, 2001.
46. Xiao T. C., York A. P. E., Al-Megren H., Williams C. V., Wang H-T., Green M. L. H., *J. Catalysis.*, 202, 100-109, 2001.
47. Hanif A., Xiao T., York A. P E., Sloan J., Green M. L. H., *Chem. Mater*, 14, 1009-1015, 2002.

48. Xiao T., Wang H., Da J., Coleman K. S., y Green. M. L. H., *J. Catálisis*, 211, 183-191, 2002.
49. Jung K. T., Kim. W. B., Rhee C. H., Lee J. S., *Chem Mater.*, 16, 307-314, 2004.
50. Piquemal J.Y., Potvin C, Manoli J. *Catalysis Letters*, 92, 3-4, 2004.
51. Lenntech, Formulario de consulta, Tabla periódica, Platino-Pt,
website (<http://www.lenntech.com/espanol/tabla-periodica/Pt.htm#Nombre>)
52. C. G. Myers; G. W. Munns Jr.; Research and development Laboratory, Socony Mobil Oil Co.,
Vol. 50, No 12, 1988
53. Elangovan S. P.; Bischof C.; Hartmann M.; “ Isomerization and hydrocracking of n-decane over bimetallic Pt-Pd clusters supported in mesoporous MCM-41 catalysts”, *C. Letters*, Vol. 80, 35-40, 2002
54. Elangovan. S.P.; Hartmann M.; “Evaluation of Pt/MCM-41//MgAPO-n composite catalysts for isomerization and hydrocracking of n-decane” *J. of Catalysis*, Vol. 217, 388-385, 2003
55. Huang L.; Nie C.; Zhao D.; *Catalysis Letters*, Vol. 71, 117-125, 2001
56. Yang H.; Fairbridge G.; Hill J. *Catalysis today*, 93-95, 457-465, 2004
57. Hereshape J. N. y Morris J. E., *British Patten No. 701*, 217 (1953).
58. Pirns R., *Advances in Catalysis*, 46, (2001).
59. Kwak C., Young Kim M., Choi K., Heup Moon S., *Applied Catalysis A: General*, 185, 19-27, (1999).
60. Furimsky Edward, *Applied Catalysis A: General*, 240, 1-28, 2003.

61. Manoli, J. M.; Da Costa P.; Brun M.; Vrinat M.; Maugé F.; Potvin C.; *J. of Catalysis* 221, 365-377, 2004.
62. Maity S. K., Ancheyta J., Raa M. S., Rayo P., *Catalysis Today*, 109, 42-45, 2005.
63. Santilla-Vallejo L. A., Melo-Banda J. A., Reyes de la Torre A. I., Sandoval-Robles G., Domínguez J. M., Montesinos-Castellanos A., De los Reyes-Heredia J. A., *Catálisis Today*, 109, 33-41, 2005.
64. Sundaramurthy V., Dalai A.K., Adjaye J., *Appl. Catal. A: General*, 311, 155-163, 2006.
65. Sundaramurthy V., Dalai A.K., Adjaye J., *Applied Catalysis A: General* 335, 204-210, 2008.
66. N. F. Hall; J. B. Conant; *J. Am. Chem. Soc.* 49, 3047, 1972.
67. Stang P. J.; *Chem. Rev.*, en *Super Acids*, 36-39, 1985
68. Hollels R. D.; *Chem. Rev.*, en *Super Acids*, 36-39, 1985
69. Bhatia, S. *Zeolite Catalysis: Principles and applications*, CRC, Press inc. Boca del Rio Raton, 1990.
70. Ward, J.W, *Fuel Process, Technol*, 35, 55, 1993.
71. H. Topsoe, B. S. Clausen, F. E.Massoth, in: J. A. Anderson, M Boudart (Eds), Springer, Berlin, 144, 1996.
72. J.A. Martens. P.A.Jacobs, J. Weitkamp, *Applied Catalysis*, 20, 239, 1989.
73. Maxwell, J. E, *Catalysis Today*, 1, 385,1993.

74. A. Corma, A. Martínez, V. Martínez Soria, *Journal of Catalysis*, 153, 26, 1995.
75. Marten Terman, *Energy & Fuels*, Vol. 12, 239-247, 1998.
76. B. Egia, J. F. Cambra, P. L. Arias, *Applied Catalysis A*, Vol. 169, 37-53, 1998.
77. Reyes de la Torre A. I. “Desarrollo de catalizadores de carburos de metales de transición en la hidrodesulfuración del tiofeno”, Tesis de Maestría, ITCM, 2002.
78. Reyes de la Torre A. I. “Desarrollo de carburos bimetálicos de NiMo y NiW aplicados en la hidrodesintegración de n-octano; estudio de las propiedades catalíticas y fisicoquímicas”, Tesis de doctorado, ITCM, 2006.
79. Assis Barbosa, Belizario Carlota, Pais M, *Catalysis Today*, 98, 109, 2004.
80. Martial Roussel, Sebastián Norsic, Jean –Louis, *Applied Catalysis A*, 279, 53, 2005.
81. Roberto Galiasso, Lino Caprioli, *Catalysis Today*, 109, 185, 2005.
82. Shuangqin Zeng, Juliette Blanchard, *Applied Catalysis*, 294, 59-67, 2005.
83. J. C. Yori, J. M. Grau, V. M. Benitez, *Catalysis Letters*, Vol. 67, 100, 2005.
84. Hong Yang, Crai Fairbrigde, *Catalysis Today*, Vol. 457, 93-95, 2004.
85. Otto P. Strausz, Thomas W., *Energy & Fuels*, Vol. 13, 558-569, 1999.
86. Yamada T, Zhou H, *Materials Letter*, 56, 93– 96, 2002.
87. Volpe L. y Boudart M., *Journal of Solid State Chemistry.*, 59, 332-347, 1985.

88. Park Y., Kang T., Lee J.; *Cat. Today*, Vol. 97, 195-203, 2004.
89. Ramos Galván C. E. “Estudio de las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de sólidos ácidos (arcillas modificadas) para la alquilación de isoparafinas”, Tesis de doctorado, ITCM, 2000
90. Salmón M., Domínguez J.M., Perez M; *Journal of molecular Cat.: A. Chemical*, 122, 169-174, 1997.
91. Willard H., Merrit L., Dean J., “Métodos instrumentales de análisis”, Edit. CECSA, México, 1981.
92. Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B., *Catálisis Today*, Vol. 41, 207-219, 1998.
93. Santiago Macho, “Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo calibración multivariante, aplicación a la industria petroquímica”, Universidad Rovira Virgil, Tesis Docotoral, 2002
94. Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B., *Catálisis Today*, 41, 207-219, 1998.
95. Elsevier science publishers B.V., *Catalysis today*, 2, 339-355, 1988.
96. BF₃- Methanol 10% w/w, product specification, Sigma – Aldrich Co., 1998
97. Perry R., Green D., “Manual del Ingeniero Químico”, Mc. GrawHill, Vol. 1, 7^o edición, 2003
98. O’Neill, *American Mineralogist*, Vol. 71, 1007 – 1010, 1986
99. Proyecto de modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-SSA1, salud ambiental, criterios para evaluar la calidad del aire, DOF. Diario Oficial de la Federación, *30/10/02, **26/09/05
100. Wauquier J. P., “El refinado del petróleo”, Ediciones Díaz de Santos, España, 2004

101. Ho Chi Minh, 7th Asian Petroleum Technology Symposium, Vietnam, 2009
102. Al-Besharah J.M., Salman O. A.; Industrial Eng. Chem. Research, 26, 2445 – 2449, 1987

ANEXO A

Técnicas de caracterización

A-1 Difracción de Rayos X.

El método de difracción de rayos X se basa en la dispersión de la radiación en direcciones específicas 2θ , difractada por el ordenamiento de átomos o poros en el material. El efecto acumulativo de los haces dispersados en una dirección específica forman un haz difractado, produciendo un patrón de difracción que puede ser registrado.

En la difracción de rayos X, la longitud de onda λ del haz de rayos X es del orden de la distancia entre planos de átomos en la estructura cristalina; esto permite que los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvíen los rayos X; originando patrones de difracción, a partir de los cuales se calculan los parámetros deseados. Esta técnica de caracterización, consiste en bañar la muestra con un haz de rayos X obteniéndose un pico de difracción característico de cada componente; es decir, que para cada análisis, se tendría un conjunto de picos característicos y correspondientes a cada compuesto cristalino o arreglo de poros.

Este método permitió identificar la presencia de fases cristalinas y/o arreglos porosos presentes en algunos materiales. Para la interpretación del patrón de difracción obtenido se utiliza la ley de Bragg, que se encuentra representada en la ecuación A.1 y permite conocer el ángulo de difracción θ en términos de la longitud de onda λ y la distancia interplanar d_{hkl} ⁽⁹¹⁾.

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

A-2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El Microscopio electrónico de barrido (o SEM, de Scanning Electron Microscopy), es aquel que usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. Un microscopio electrónico de barrido, crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

El SEM explora la superficie de la imagen, punto por punto, su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido del haz de electrones en la pantalla del aparato de televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse a través de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones secundarios son recolectados y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído sobre la muestra corresponde a un píxel en un monitor de T.V. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más.

La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEM's sólo requieren que estas sean conductoras, por lo que en esta técnica, la muestra es recubierta con una capa de metal delgado y barrida con electrones enviados desde un cañón. El haz que interactúa con la muestra crea una emisión de señales de electrones primarios y secundarios, así como corrientes internas, emisión de fotones, etc., que son capturados por los detectores del microscopio los cuales miden la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaces de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectadas en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. La figura A.1 muestra los componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido.

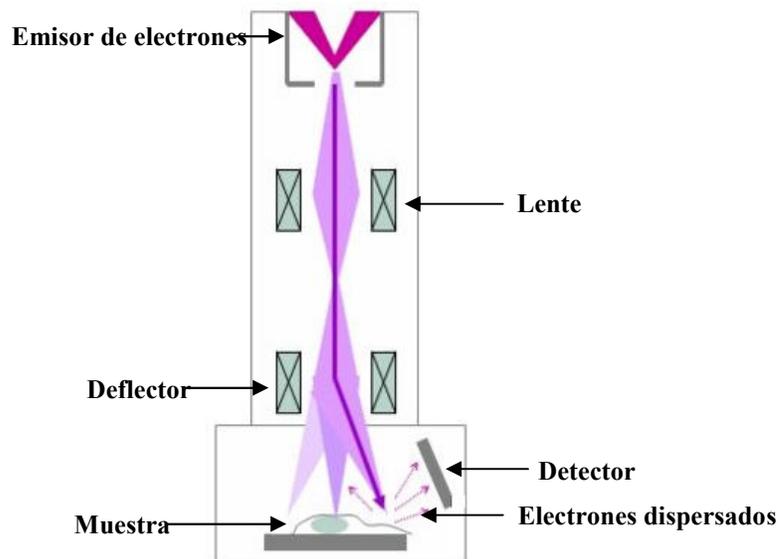


Figura A.1 Componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido

A-3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El Microscopio electrónico de transmisión, al igual que el microscopio electrónico de barrido, utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras muchísimo más pequeñas que un microscopio óptico. La diferencia principal de este con respecto al microscopio electrónico de barrido es que cuando el haz de electrones incide en la muestra a analizar, un microscopio de barrido, se vale de los electrones dispersados por la muestra para formar una imagen tridimensional de la misma, mientras que uno de transmisión, detecta y forma la imagen a partir de los electrones transmitidos a través de la muestra. Esto da como resultado una resolución mucho mayor, pero un menor campo de imagen con respecto al microscopio electrónico de barrido.

Las partes principales de un microscopio electrónico son:

- *Cañón de electrones*, que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada.
- *Lentes magnéticas* para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- *Sistema de vacío*, es una parte muy importante del microscopio electrónico, debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, por lo que se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- *Placa fotográfica o pantalla fluorescente*, que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- *Sistema de registro*, que muestra la imagen que producen los electrones. Suele ser una computadora.

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. El haz de electrones es enfocado hacia la muestra mediante dos lentes condensadoras electromagnéticas, una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan. Después que una parte del haz atraviesa la muestra, pasa a través de una apertura que limita el paso de los electrones dispersados a ángulos grandes, los que se originan cuando el haz de electrones interactúa con la muestra. Más abajo se encuentran las lentes intermedias y proyectoras que reamplifican la señal, formando una imagen aumentada de la muestra y proyectando sobre una pantalla fosforescente (o una cámara CCD) que se localiza en la base de la columna, la cual registra la información. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces. La figura A.2 muestra los componentes básicos de un microscopio electrónico de transmisión.

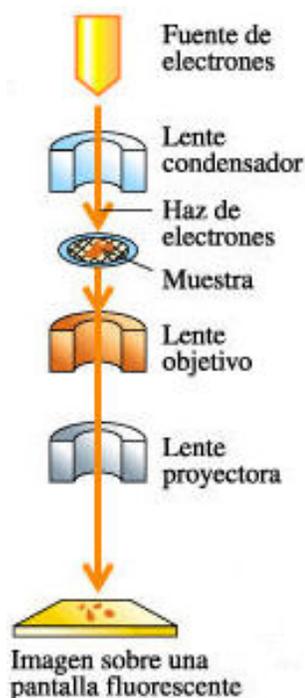


Figura A.2 Componentes básicos de un microscopio electrónico de transmisión

A-4 Fisisorción de Nitrógeno

La técnica de adsorción física de N_2 a temperatura constante, es actualmente la técnica de caracterización más utilizada para la determinación de las propiedades texturales de catalizadores y materiales sólidos. El primer paso en esta técnica de caracterización consiste en la obtención de la isoterma de adsorción de N_2 a su temperatura de ebullición ($77^\circ K$). La isoterma se construye graficando volumen adsorbido de nitrógeno a diferentes valores de presión relativa (P/P_0) a los que es operado el equipo. La forma de la isoterma resultante, depende directamente del tipo de porosidad que presente el material. De acuerdo a la clasificación oficial de la IUPAC, existen 6 tipos diferentes de isoterma de adsorción, aunque en la caracterización de catalizadores solamente se identifican 4 de estas (Ver fig. A.3).

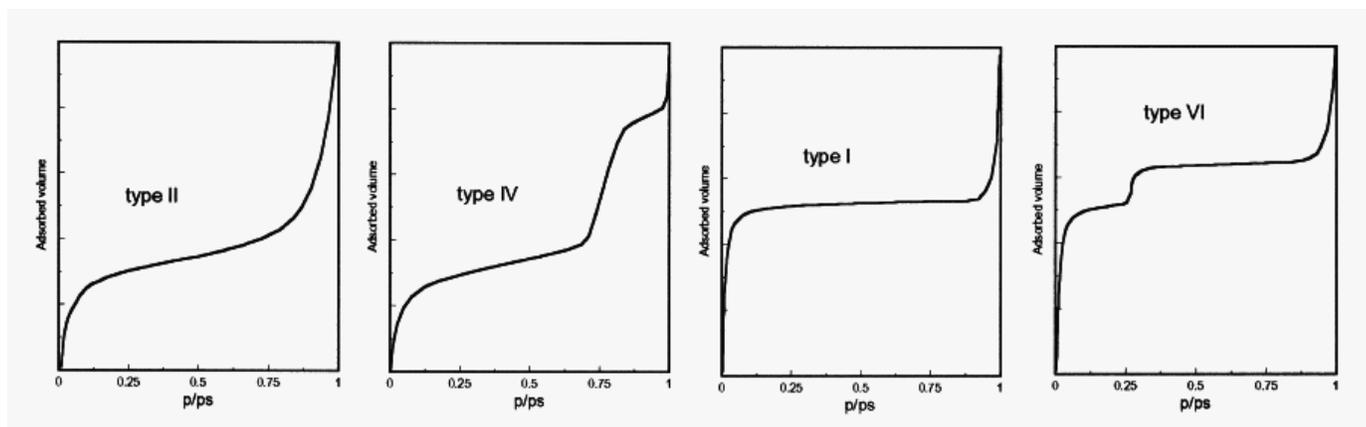


Figura A.3 Tipos de isoterma de adsorción de N₂ encontrados comúnmente en los catalizadores

- *Isoterma tipo I.* Esta curva es característica de los materiales microporosos. Resulta de la adsorción que tiene lugar en poros delgados en los que el volumen de nitrógeno adsorbido está controlada directamente por el volumen de poro debido a la ausencia de condensación capilar. La parte horizontal de la isoterma, corresponde a la formación de una capa monomolecular (monocapa) del gas adsorbido.

- *Isoterma tipo II.* Es atribuida a sólidos macroporosos y se caracteriza por una adsorción monocapa-multicapa. A bajas presiones relativas la formación de una monocapa es el proceso predominante, mientras que al incrementar las presiones relativas la adsorción de una multicapa toma lugar. Usualmente los procesos de adsorción de la monocapa y las multicapas se traslapan hasta alcanzar las presiones donde se lleva a cabo la condensación capilar.

- *Isoterma tipo IV*. Es característica de materiales mesoporosos. A bajos valores de P/P_0 la isoterma es muy similar al tipo II debido a la adsorción de la monocapa, y al incrementar la presión relativa se lleva a cabo la adsorción de la multicapa, hasta el punto donde se alcanza la presión necesaria para que se lleve a cabo el fenómeno de condensación capilar, que está caracterizado por un súbito incremento en el volumen de nitrógeno adsorbido. Cuando los poros están llenos, la adsorción continúa en la superficie externa del material. Isotermas de adsorción de este tipo son encontradas en catalizadores industriales.

- *Isoterma tipo VI*. Este tipo de isoterma ha sido relacionado con sólidos ultramicroporosos (<0.7 nm). La presión a la cual la adsorción toma lugar depende de la interacción superficie-adsorbato, si el sólido es energéticamente uniforme, el proceso en general sucede a presiones bien definidas. Si la superficie contiene pocos grupos de sitios uniformemente energéticos, un paso isotérmico debe ser esperado, cada paso corresponde a la adsorción de un grupo de sitios.

La desorción del adsorbato es lo opuesto a la adsorción; la principal diferencia, estriba en que la evaporación del nitrógeno dentro de los poros del material usualmente tiene lugar a presiones más bajas que la condensación capilar, dando lugar a la formación de la histéresis, que está íntimamente relacionada con la forma de los poros. Según la IUPAC existen 4 tipos de curva de histéresis (fig. A.4): Tipos H1 y H2. Estas tipos de histéresis son característicos de sólidos que consisten de partículas cruzadas por canales casi cilíndricos o formados por agregados o aglomerados de partículas esferoidales. En ambos casos, los poros pueden ser de tamaño y forma uniforme (H1) o de forma y tamaño no uniforme (H2). La histéresis es usualmente atribuida a un tamaño diferente de la entrada del poro, cuerpo del poro (como en el caso de los poros en forma de cuello de botella) o a un comportamiento distinto en adsorción y desorción en poros casi cilíndricos. Los tipos H3 y H4 de histéresis son usualmente encontradas en sólidos consistentes de partículas de agregados o aglomerados formando poros de forma de rendija (partículas tipo platos o láminas como cubos) con tamaño y/o forma uniformes (H3) o no uniformes (H4).

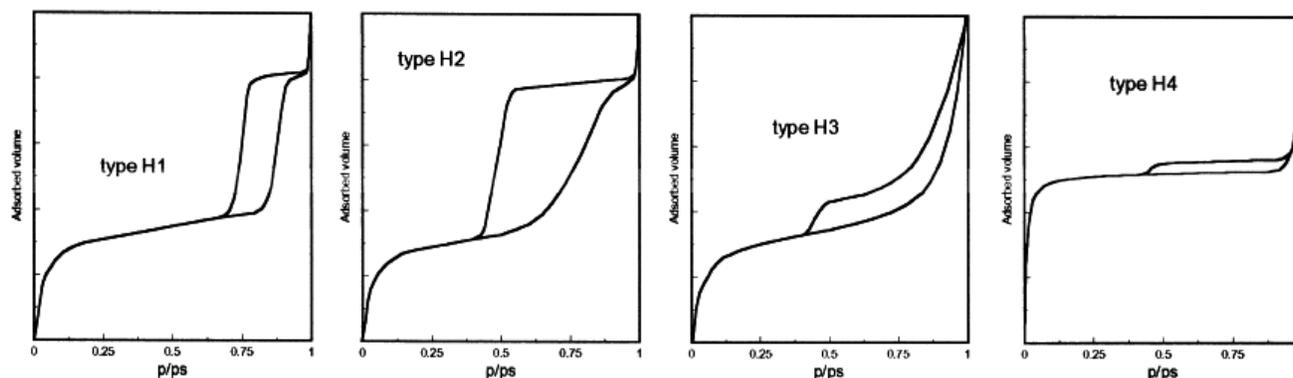


Figura A.4 Tipos de histéresis encontrados comúnmente en los procesos de desorción de N_2 .

Una vez obtenidas las isotermas de adsorción-desorción, los datos obtenidos permiten el cálculo de las propiedades texturales del material en cuestión. Partiendo del volumen de N_2 adsorbido a diferentes valores P/P_0 , propiedades como área específica, diámetro de poro (calculadas por el método BET), y volumen de poro (calculado por el método BJH) fueron obtenidas con facilidad ⁽⁹²⁾.

A-5 Infrarrojo de Piridina

Una de las técnicas de caracterización de sólidos ácidos es la espectroscopia de infrarrojo de piridina adsorbida. En esta técnica, las moléculas de piridina son adsorbidas sobre los sitios Lewis, formando complejos (LPy) para los cuales la banda IR se sitúa aprox. a 1455cm^{-1} , mientras que la adsorción sobre sitios Brønsted conduce a la formación de iones piridinio (PyH^+), caracterizados por la banda a 1545cm^{-1} , siendo la piridina una base más débil que el amoníaco, su uso es más selectivo para titular sitios ácidos fuertes ⁽⁸⁹⁾.

Como se mencionó anteriormente la adsorción de piridina en la muestra puede ser medida mediante espectroscopia infrarroja. La espectroscopia molecular es una técnica basada en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y por tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por

su longitud o número de onda), esta interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones, vibraciones moleculares etc.

Como su nombre lo dice, en la técnica de espectroscopia infrarroja, la molécula absorbe la radiación infrarroja, cambiando su estado vibracional y rotacional. Aunque el espectro infrarrojo se extiende desde 10 a 14300 cm^{-1} , desde un punto de vista funcional se divide en tres zonas: IR lejano (200 – 10 cm^{-1}), donde se producen las absorciones debidas a cambios rotacionales, IR medio (4000 – 200 cm^{-1}) donde tienen lugar las vibraciones fundamentales y el IR cercano (14300 – 4000 cm^{-1}), donde se producen absorciones debidas a sobretonos y combinaciones de las bandas fundamentales.

En espectroscopia de infrarroja, la forma más común de cuantificar los efectos moleculares es la que se basa en la absorción de la radiación (o la intensidad transmitida), aunque también se han desarrollado espectroscopias basadas en el fenómeno de la reflexión como son la reflectancia total atenuada y la reflectancia difusa.

a) Reflectancia total atenuada.- El principio de esta medida se basa en el fenómeno de reflexión total interna y la transmisión de la luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción (figura A.5). La radiación penetra unas micras (μm) más allá de la superficie de un cristal donde se produce una reflexión total, en forma de onda evanescente. Si el lado exterior del cristal se recubre con un material absorbente (muestra), la luz viaja a través del cristal y se atenúa (de ahí el nombre de la técnica). El ángulo de la luz incidente y la geometría del cristal facilitan sucesivas reflexiones en sus caras internas. Esta técnica se utiliza sobre todo en líquidos o sólidos que se puedan compactar contra el cristal aplicando presión; es especialmente útil en el caso de medir muestras viscosas.

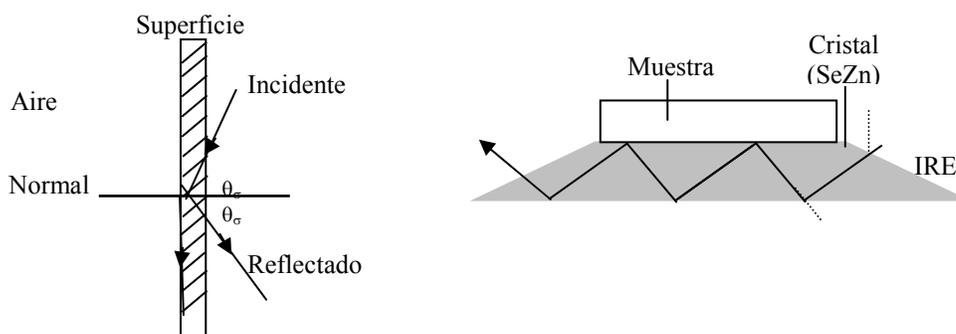


Figura A.5 Reflexión total interna y elemento de reflexión interna (IRE) utilizado en el sistema de Reflectancia Total Atenuada.

b) *Reflectancia difusa.*- Cuando la luz IR incide sobre una muestra opaca y no absorbente, tiene lugar el fenómeno de la reflexión especular, cuando incide sobre una superficie irregular, se puede considerar que la frontera entre el medio y la muestra, está formada por una serie de pequeñas interfaces orientadas en todos los ángulos posibles; de esta forma cada una de estas pequeñas interfaces refleja la luz obedeciendo el fenómeno de reflexión especular, pero reflejando en distintos ángulos; el efecto global, produce una reflexión de la luz a cualquier ángulo (reflectancia difusa). La radiación que se trasmite a través de la primera interface, puede sufrir absorción por parte de la muestra, por lo que la intensidad de la luz se verá atenuada. Esta radiación que ha atravesado la primera capa de partículas se difunde a las siguientes capas a través de reflexiones aleatorias (figura A.6). La longitud del camino óptico seguido por la luz es muy difícil de describir matemáticamente, sobre todo si las partículas de la muestra tienen tamaños heterogéneos, por lo que no se ha desarrollado una teoría matemática rigurosa de la reflectancia difusa. La mayoría de las teorías que describen el comportamiento de este fenómeno, están basadas en la práctica ⁽⁹³⁾.

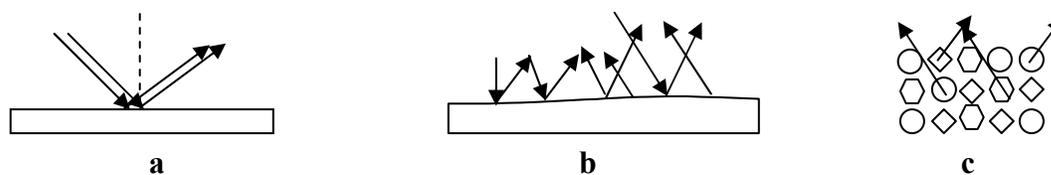
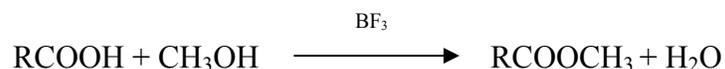


Figura A.6 Procesos de reflexión en un material especular (a) o irregular (b). Fenómeno de reflectancia difusa (c).

NEXO B**Esterificación de ácidos grasos**

Comúnmente se le denomina esterificación a la reacción química entre un ácido carboxílico y un alcohol.



Este tipo de reacciones, se llevan a cabo a temperaturas moderadas (60 – 70 °C) en presencia de un ácido. El catalizador ácido de trifluoruro de boro BF_3 y el metanol, son reactivos comúnmente utilizados en la metilación de ácidos carboxílicos de cadena larga ($\text{C}_8 - \text{C}_{24}$). Un procedimiento común para la metilación de este tipo de materiales es la siguiente:

- 1) Pesar entre 1 – 25 mg del ácido carboxílico y depositar en un vial de 5 ml. Si es necesario, disolver la muestra en un solvente orgánico no polar.
- 2) Agregar 2 ml de BF_3 – Metanol al 10% w/w; en esta etapa se puede añadir un agente higroscópico para optimizar el rendimiento de la reacción.
- 3) Calentar a 60°C por espacio de 5 – 10 minutos, enfriar y añadir 2 ml de agua – hexano al 50% v/v.
- 4) Agitar vigorosamente.
- 5) Remover la fase sobrenadante y secar en sulfato de sodio anhidro.
- 6) Una vez realizada la esterificación de los ácidos, la muestra se puede analizar fácilmente mediante cromatografía de gases.

ANEXO C

Determinación de la conversión por GC – MASAS

Descripción General.

Análisis de la conversión final en la reacción de hidrodesintegración de ácidos grasos, mediante la determinación semicuantitativa (normalización % área), del remanente de ácidos grasos presentes en los productos hidrocarbúricos, por cromatografía de gases acoplada a masas.

La composición del reactante inicial (AV-CAO) es la siguiente:

Compuesto	Nomenclatura	% Peso
1) Metil Ester del ácido Hexadecanoico	C16:0	7.20
2) Metil Ester del ácido 6-12Octadecadienoico	C18:2	7.63
3) Metil Ester del ácido 9 Octadecenoico	C18:1	81.67
4) Metil Ester del ácido Octadecanoico	C18:0	2.83
5) Metil Ester del ácido 11-Eicosenoico	C20:1	0.36
6) Metil Ester del ácido Eicosanoico	C20:0	0.30

Procedimiento.

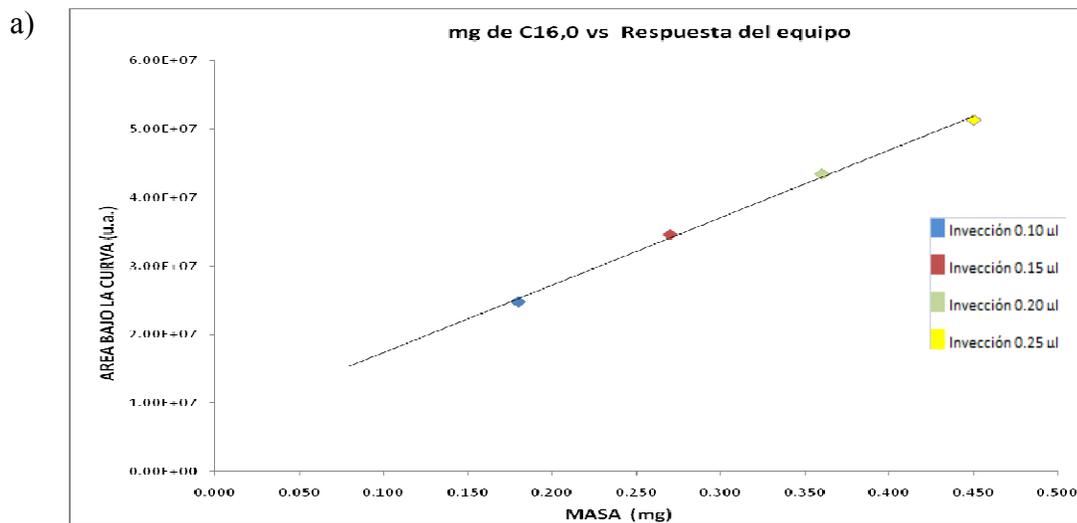
- Debido a que el alto punto de ebullición de los ácidos grasos les impide ser analizados por cromatografía de gases, estos tienen que ser derivados a sus metil esteres asociados. La reacción se llevó a cabo a 60°C en presencia de alcohol y un catalizador ácido, considerándose completa (conversión cercana al 100%).
- Posteriormente se analizaron los metil esteres correspondientes por cromatografía de gases acoplada a espectroscopía de masas. Las respuestas correspondientes a los metil esteres aparecen a tiempos de retención entre los 20 – 35 min. Debido a que en los productos de reacción, los metil esteres presentes coeluyen con algunos hidrocarburos, fue necesario utilizar el modo SIM (Selected Ion Monitoring) en la espectroscopía de masas.

3. Se analizaron los cromatogramas y espectros de masas de los productos. Calculando los miligramos de metil ésteres remanentes en las muestras de hidrocarburos (HC-CNiW-S15, HC-Pt-S15 y HC-TFA11-S15). Para dicho fin se construyeron curvas de calibración de la siguiente forma:
 - Se preparó una dilución de concentración conocida del reactante (AV-CAO).
 - Se ajustó el cromatógrafo para trabajar con 4 volúmenes diferentes de inyección (0.10, 0.15, 0.20 y 0.25 μ l)
 - Con base en la composición del reactante se calcularon los miligramos de cada ácido graso presentes en la muestra para cada volumen de inyección, correlacionándolos con la respuesta del instrumento (área de cada compuesto bajo la curva integrada)
 - Con los datos obtenidos se construyeron gráficos que correlacionaran la cantidad de miligramos de cada ácido graso en la mezcla, con el área bajo su curva de integración proporcionada por el equipo.
 - A partir de los gráficos se hizo el ajuste para generar ecuaciones que permitieran calcular la masa (en mg) de cada ácido graso presente en los productos de reacción con base en su área integrada.

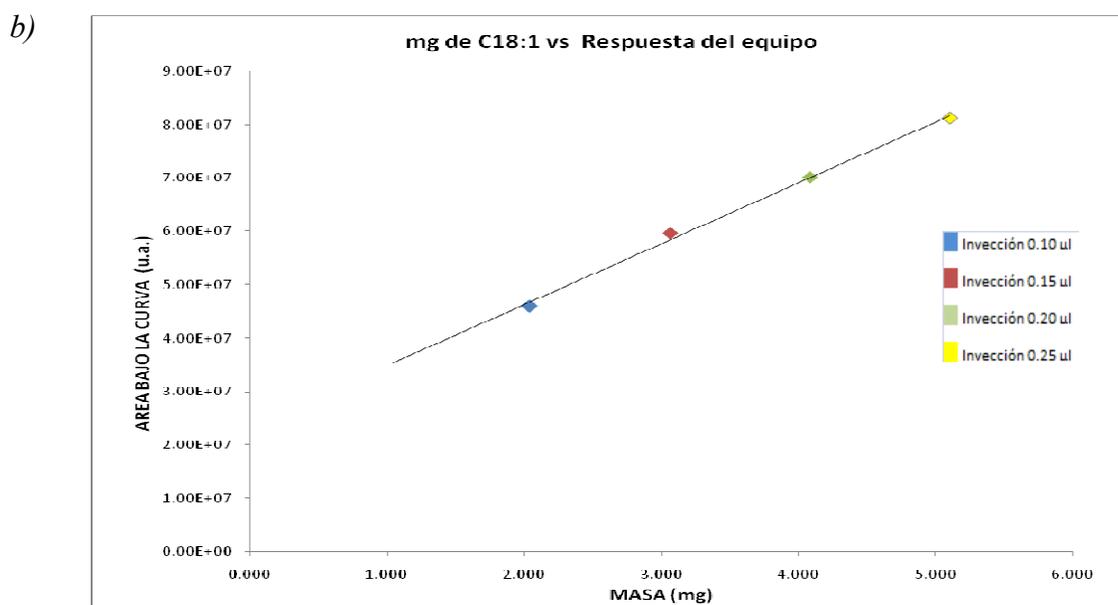
4. La conversión de ácidos grasos a hidrocarburos en cada muestra de producto, fue calculada a partir de la cantidad ácidos grasos remanentes comparada con la cantidad de ácidos grasos en una muestra analizada del reactante (AV-CAO).

Resultados.

1. Curvas de calibración que correlacionan la respuesta del equipo con los miligramos de cada ácido graso presentes en la muestra a diferente volumen de inyección.

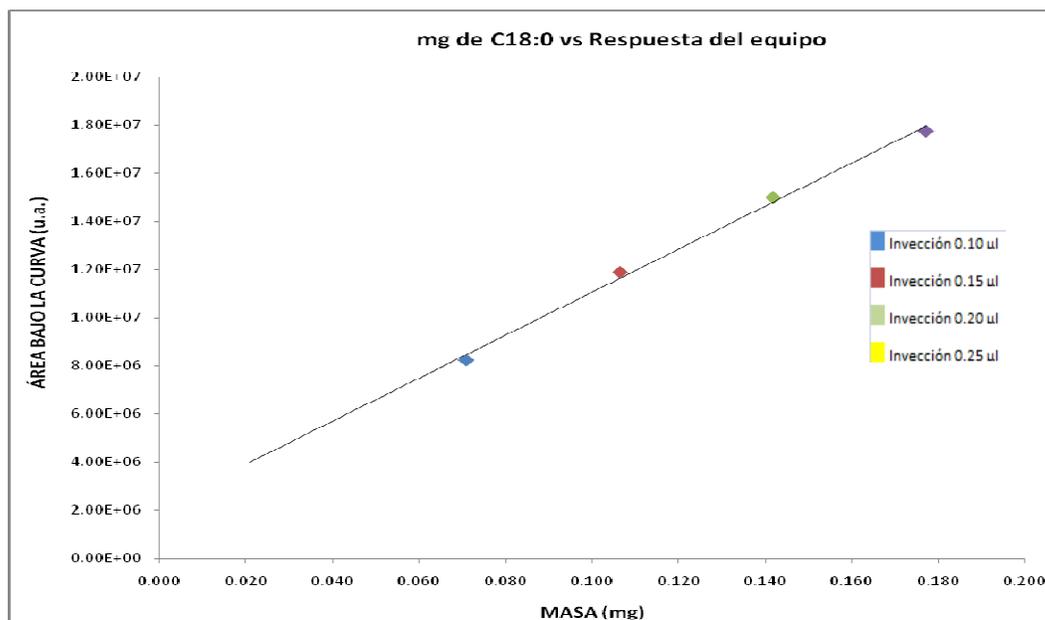


Regresión: $A = 1 \times 10^8 m + 8 \times 10^6$
 $R^2 = 0.9975$



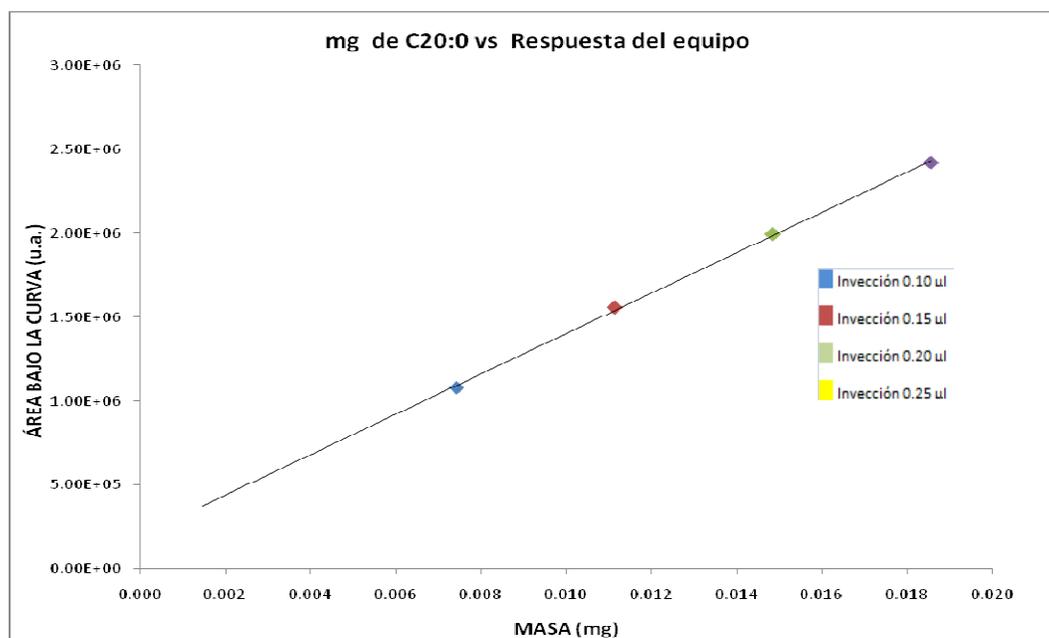
Regresión: $A = 1 \times 10^7 m + 2 \times 10^7$
 $R^2 = 0.9966$

c)



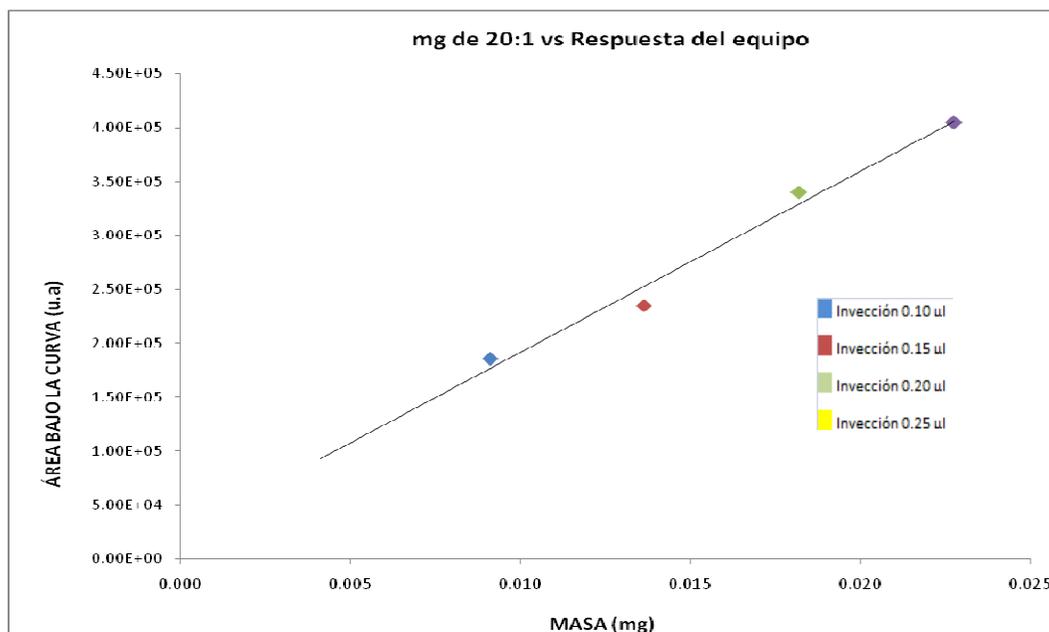
Regresión: $A = 9 \times 10^7 m + 2 \times 10^6$
 $R^2 = 0.9961$

d)



Regresión: $A = 1 \times 10^8 m + 202394$
 $R^2 = 0.9993$

e)



Regresión: $A = 2 \times 10^7 m + 24499$
 $R^2 = 0.9826$

2. Composición de ácidos grasos en el reactivo inicial (AV-CAO), y remanente de estos en 3 diferentes productos de reacción, calculados a partir de las curvas de calibración.

Componente	Reactante AV-CAO		Producto HC-CNIW/S15		Producto HC-Pt/S15		Producto HC-TFA11/S15	
	Masa (mg)	% Peso	Masa (mg)	% Peso	Masa (mg)	% Peso	Masa (mg)	% Peso
C16:0	0.51	6.34	0.61	20.47	1.2	19.93	N.D.	0
C18:2	0.66	8.20	0.07	2.35	0.38	6.31	N.D.	0
C18:1	6.63	82.36	1.82	61.07	3.57	59.30	N.D.	0
C18:0	0.2	2.48	0.43	14.43	0.76	12.62	0.07	100
C20:1	0.03	0.37	0	0.00	0.01	0.17	N.D.	0
C20:0	0.02	0.25	0.05	1.68	0.1	1.66	N.D.	0
Total	8.05	100.00	2.98	100.00	6.02	100.00	0.07	100

3. Conversión de la reacción, calculada con base en la cantidad total de aceite reactante inyectado en el cromatógrafo y la masa de aceite remanente en cada muestra (FIGURA 3.33)

ANEXO D

Calores de reacción de carburos y óxidos de Ni y Mo

C-1 Calores de reacción de algunas especies de Ni y Mo.

En la tabla C.1 se reportan los calores de reacción presentes en la formación de algunas especies segregadas de óxidos y carburos de Ni y Mo, que aparecen en la síntesis de los catalizadores.

Tabla C.1 Calores de reacción de algunas especies de Ni y Mo

Especie Metálica	Calor de reacción (Kcal/mol)
NiO	-116.34 (exotérmica)
Ni ₃ C	366.42 (endotérmica)
MoO ₂	-126.85 (exotérmica)
MoO ₃	-360.78 (exotérmica)
Mo ₂ C	256.97 (endotérmica)

C-2 Ejemplo de cálculo de calores de reacción de algunas especies de Ni y Mo.

a) Calor de reacción en la reacción de oxidación: $Mo + O_2 \longrightarrow MoO_2$

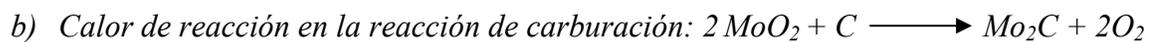
- Primeramente se calcula el calor de reacción a temperatura estándar (25 °C)

$$\Delta H_{RXN}^0 = \Delta f_{MoO_2} - (\Delta f_{O_2} + \Delta f_{Mo}) = -130 \text{ kcal/mol}$$

- El calor de reacción a la temperatura de operación (450 °C) viene dado por la ecuación:

$$\Delta H_{RXN} = \Delta H_{RXN}^0 + \int_{298}^{723} [(C_p MoO_2) - (C_p Mo + C_p O_2)]dT = -126.85 \text{ kcal/mol};$$

Donde: $C_{px} = A + BT + CT^{-2}$ para $x = Mo$ y O_2 ,⁽⁹⁷⁾ y $A + BT + CT^{-2}$ para $x = MoO_2$,⁽⁹⁸⁾



- Calculando el calor de reacción a temperatura estándar (25 °C):

$$\Delta H_{\text{RXN}}^0 = [(\Delta f_{\text{Mo}_2\text{C}} + 2\Delta f_{\text{O}_2}) - (\Delta f_{\text{C}} + 2\Delta f_{\text{MoO}_2})] = 264.36 \text{ kcal/mol}$$

- Calculando el calor de reacción a T= 700 °C:

$$\Delta H_{\text{RXN}} = \Delta H_{\text{RXN}}^0 + \int_{298}^{973} [(C_p \text{Mo}_2\text{C} + 2C_p \text{O}_2) - (2C_p \text{MoO}_2 + C_p \text{C})] dT = 256.97 \text{ kcal/mol};$$

Donde: $C_{px} = A + BT + CT^{-2}$ para $x = \text{C}, \text{Mo}$ y O_2 ,⁽⁹⁷⁾ y $A + BT + CT^2$ para $x = \text{MoO}_2$,⁽⁹⁸⁾