



Universidad de Carabobo
Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología
Departamento de Química



**Estudio de catalizadores CoMo/Fe-Hidroxiapatita en las reacciones de
hidrodesulfuración de tiofeno**

Trabajo Especial de Grado presentado como credencial para optar al título de
Licenciado en Química

Bárbula, 2015



Universidad de Carabobo
Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología
Departamento de Química



**Estudio de catalizadores CoMo/Fe-Hidroxiapatita en las reacciones de
hidrodesulfuración de tiofeno**

Trabajo Especial de Grado presentado como credencial para optar al título de
Licenciado en Química

Autor: Br. Gabriel E. Giménez A.

Tutores: Dr. Carlos F. Linares

Dra. Ruth M. Álvarez E.

Bárbula, 2015

AGRADECIMIENTOS

Le doy un especial agradecimiento a todo el personal docente, administrativo, técnico y obrero de la Universidad de Carabobo quienes formaron parte de mi formación académica.

A la Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Laboratorio de Análisis Instrumental y Química Orgánica de la UC, por su colaboración importantes en los análisis y ayuda técnica.

A mis tutores académicos Dr. Carlos Linares y Dra. Ruth Álvarez, por su apoyo y aportes durante la realización de este trabajo de investigación.

DEDICATORIA

Dedico mi trabajo de investigación a mis padres, Luis y Elba;
y a mis abuelos, Armando, Juana y Carmen.

ÍNDICE

	Págs.
Agradecimientos	v
Dedicatoria	vi
Índice general	vii
Índice de tablas	x
Índice de figuras	xi
Resumen	xiv
Introducción	1
CAPÍTULO I	
1.1. Planteamiento del problema	5
1.2. Objetivos de la investigación	6
1.2.1. General	6
1.2.2. Específicos	6
1.3. Justificación	7
CAPÍTULO II	
2.1. Catalizadores	10
2.2. Hidrotratamiento (HDT)	13
2.2.1. Hidrodesulfuración (HDS)	14

.....		
2.2.2. Mecanismo de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno		16
.....		
2.2.3. Reacciones de hidrodesulfuración (HDS)		17
.....		
2.3. Catalizadores tradicionales promovidos.....		18
2.3.1. Catalizadores bipromovidos		19
2.3.2. Método de elaboración de catalizadores		20
.....		
2.3.3. Tipos de catalizadores empleados en reacciones de hidrotratamiento	(HDT)	21
.....		
2.4. Hidroxiapatita	(HAp)	22
.....		
2.4.1. Métodos de síntesis de la hidroxiapatita (HAp)		24
.....		
2.4.2. Hidroxiapatita como soporte en catalizadores de HDT		27
.....		
2.5. Caracterización		29
fisicoquímica.....		
2.5.1. Difracción de rayos X.....		29
2.5.2. Espectroscopia de absorción infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF)		30
2.5.3. Análisis de área específica (AE) por el método de BET		30
.....		
CAPÍTULO III		
3.1. Síntesis de la hidroxiapatita Ca-Fe(II).....		34
3.2. Formación de los precursores		36

catalíticos.....	
3.2.1. Determinación del volumen de poro.....	36
3.2.2. Impregnación con las sales de Mo y Co	37
3.3. Caracterización fisicoquímica	37
3.3.1. Espectroscopia de absorción infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF)	37
3.3.2. Difracción de rayos X	38
3.3.3. Análisis de áreaespecifica (AE) por el método de BET.....	38
3.4. Pruebas catalíticas con la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno.....	39
3.4.1. Activación de los precursores catalíticos.....	39
3.4.2. Reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.....	41
3.4.3. Análisis cromatográfico	42

CAPÍTULO IV

4.1. Presentación y análisis de los resultados	45
4.1.1. Caracterización de los soportes y los precursores catalíticos	45
4.1.1.1. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF)	45
4.1.1.2. Difracción de rayos X	47

.....	
4.1.1.3. Área específica (AE) por método BET	51
.....	
4.2.1. Pruebas catalíticas con la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno	53
Conclusiones	58
Recomendaciones	59
Bibliografía	60
Apéndice A Cálculos	69
.....	
Apéndice B Tablas	72
Apéndice C Manual de operación y funcionamiento de la unidad de HDS.....	84

ÍNDICE DE TABLAS

	Págs.
1.Descripción de los procesos de hidrotratamientos	14
2.Clasificación de los catalizadores comúnmente utilizados en HDT	19
3. Características de los reactivos empleados para la síntesis de la Fe-HAp.....	34
4. Porcentaje molar de los cationes Ca y Fe en la HAp a sintetizar.....	34
5. Condiciones para la activación del precursor catalítico.....	40
6. Condiciones de reacción para la HDS de tiofeno	41
7. Condiciones experimentales para el análisis cromatográfico	42
8. Área específica BET de la Fe-HAp antes y después de impregnar con CoMo.....	52

ÍNDICE DE FIGURAS

	Págs.
1. Diferentes tipos de compuestos azufrados	15
2. Esquema de reacción de la hidrodesulfuración (HDS) del tiofeno ...	16
3. Mecanismo de hidrodesulfuración de tiofeno	18
4. Estructura cristalina de la hidroxiapatita: monoclinica	23
5. Planos de simetría perpendiculares al eje c de la fluorapatita y hidroxiapatita.....	23
6. Clasificación de los métodos de síntesis en función del coste y la pureza de los productos obtenidos	27
7. Condición de difracción de Bragg	29
8. Montaje para la síntesis de hidroxiapatita Fe- HAp.....	35
9. Diagrama del equipo empleado en la hidrodesulfuración de tiofeno..	39
10. Cromatograma típico de los productos de reacción de la HDS.....	43
11. Infrarrojos correspondientes a las HAp sintetizadas con relaciones molares de de Fe (II) entre 0,00% y 15,00%.....	46
12. Difractogramas correspondientes a las HAp sintetizadas con relaciones molares de Fe (II) entre 0,00% y 15,00%.....	49
13. Difractogramas correspondientes a los precursores catalíticos sintetizados	50
14. Conversión de tiofeno con respecto al tiempo de los precursores catalíticos CoMo/Fe-HAp sintetizados y Alúmina	54

comercial.....	
15. Conversión promedio de tiofeno en las reacciones de HDS de los distintos catalizadores CoMo soportados en Fe-HAp sintetizadas y alúmina comercial	56
16. Diagrama de la unidad de Hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno.....	84
17. Cantidad de masa de catalizador a utilizar. (A) Balanza analítica(B) Papel de filtro o encerado	85
18. Forma de colocar lana de vidrio en el lecho catalítico	85
19. Forma de empacar el catalizador en el lecho catalítico	85
20. Forma de colocar el vástago a la columna del reactor. (A) Vástago ó cabezal (B) Reactor con catalizador (C) Reactor con catalizador y cabezal.....	86
21. Pinzas laterales para ajustar el vástago y la columna del reactor	86
22. Procedimiento para montar el reactor en la unidad de HDS	87
23. Procedimiento para conectar el reactor a la tubería de metálica	87
24. Procedimiento para ajustar las tuercas en el sistema.....	88
25. Ubicación de la bombona de N ₂ e H ₂ (cuarto de gases)	88
26. Procedimiento para la entrada del gas N ₂ a la unidad de HDS.....	89
27. Abertura de la válvula V ₅ para la entrada del gas a la unidad de HDS	89

28.	Medición de fugas en el sistema	90
.....		
29.	Medición de fugas en el sistema	90
.....		
30.	Conexiones donde deber ser verificadas y evitadas las posibles fugas en el sistema	91
.....		
31.	Ajuste del reactor con la pinza de tres dedos	91
32.	Ubicación de la termocupla en el lecho catalítico	92
33.	Disminución del flujo de N ₂ en la entrada a la unidad de HDS	92
34.	Regulador de corriente	93
35.	Controlador de temperatura	93
.....		
36.	Encendido de las resistencias de calentamiento de la unidad de HDS	93
.....		
37.	Calentamiento del sistema	94
38.	Temperatura alcanzada con N ₂ para purgar el sistema	94
.....		
39.	Calentamiento progresivo hasta la temperatura de sulfuración (400 °C)	95
40.	Instrumentos para regular el flujo de entrada del H ₂ al sistema	95
.....		
41.	Llenado de la jeringa de vidrio con la solución de CS ₂ al 10% v/v, en heptano	96
42.	Conexión de la manguera plástica de la jeringa de vidrio a la tubería de acero	96
.....		

43. Programación de la prefusora para inyectar V=20ml de CS ₂ al 10%v/v	97
.....	97
44. Inicio de la sulfuración con un V=20ml de CS ₂ al 10%v/v.....	
45. Entrada de la solución de CS ₂ al 10%v/v en el sistema.....	98
46. Disminución de la temperatura de sulfuración a la temperatura de reacción.....	98
47. Disminución del flujo de entrada del H ₂ a la unidad de HDS	99
.....	
48. Instrumentos para regular el flujo de entrada del H ₂ al sistema	100
.....	
49. Llenado de la jeringa de vidrio con la solución de Tiofeno al 6% p/v, en heptano	100
.....	
50. Conexión de la manguera plástica de la jeringa de vidrio a la tubería de acero	101
.....	
51. Programación de la prefusora para inyectar V=20ml de tiofeno al 6% p/v	101
.....	
52. Toma de muestra a la entrada del reactor (PI ₁). Monitoreo de la alimentación.....	102
53. Toma de muestra a la salida del reactor (PI ₂). Monitoreo de la salida	103
	103
54. Ubicación de las válvulas de entrada del H ₂ al sistema. V ₅ , V ₇ , V ₇₋₁	
55. Ubicación de las Resistencias (R ₁ y R ₂) en la unidad de HDS	104
.....	

56. Regulador de corriente de la unidad de 104
HDS.....
57. Conexión de la manguera de las trampas a la unidad de 105
HDS.....



Universidad de Carabobo
Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología
Departamento de Química



Estudio de catalizadores CoMo/Fe-Hidroxiapatita en las reacciones de hidrodesulfuración de tiofeno

Autor: Br. Gabriel E. Giménez A.

Tutores: Dr. Carlos F. Linares

Dra. Ruth M. Álvarez E.

RESUMEN

En la actualidad el estudio de nuevos catalizadores ha ido en aumento debido al interés de aumentar la calidad del combustible, muchos de ellos son usados en la industria petrolera especialmente en los procesos de hidrotratamiento. El uso de HAp como soportes catalíticos en HDS ofrece una alternativa viable ya que posee alta área específica y disponibilidad de intercambiar cationes en su estructura. En este sentido, se estudió el comportamiento de los catalizadores CoMo soportados en HAp con cantidades variables de Fe (II) entre 0,00 y 15,00% molaren reacciones de HDS de tiofeno. Para ello se sintetizaron los soportes y se impregnaron con

los precursores catalíticos y se caracterizaron mediante IR-TF, DRX y área específica. Los resultados de la caracterización muestran que a medida que aumenta el porcentaje de Fe (II), el tamaño de los cristales de la HAp disminuye posiblemente el reordenamiento estructural de la apatita, observándose una disminución gradual del área específica. El catalizador CoMo/3,25% Fe-HAp mostro ser el más activo de todos los precursores catalíticos con una conversión promedio de 81% comparado con los otros catalizadores sintetizados y la alúmina comercial; lo que demostró que la incorporación de Fe (II) dentro de la estructura de HAp ayuda a mejorar las propiedades catalíticas del soporte en reacciones de HDS de tiofeno.

Palabras claves: Catalizadores, CoMo, Fe-hidroxiapatita, Hidrotratamiento

INTRODUCCIÓN

El creciente interés en aumentar la calidad de los combustibles, tanto en la gasolina como en el diesel, especialmente debido a las nuevas regulaciones medioambientales, ha intensificado la actividad científica en el desarrollo de nuevos procesos y catalizadores, para la conversión profunda del petróleo y sus derivados (Luis, M., 2002).

Uno de los procesos catalíticos de mayor importancia en la actualidad es el hidrotratamiento (HDT), el cual tiene como objetivo principal remover compuestos orgánicos con heteroátomos (S,N,O y metales) y aromáticos del crudo en presencia de hidrógeno y un catalizador; siendo la hidrodesulfuración (HDS) cada día más necesaria, debido a la protección de los catalizadores utilizados en etapas posteriores al proceso de refinación y en la reducción de los gases de SO_x generados por la combustión de los productos obtenidos del petróleo. En la medida que las regulaciones legales de protección ambiental sean más estrictas, las exigencias para los catalizadores de HDT serán mayores. Esto explica el gran interés por los procesos de HDT en los últimos años, en promover nuevos catalizadores que ofrezcan mejor actividad, selectividad y tolerancia al azufre, que los catalizadores convencionales (Gates, B., y col., 1979).

Para las reacciones de HDS, es común la utilización de catalizadores basados en cobalto-molibdeno soportados en α -alúmina (Gates, B., y col. 1979). Actualmente la innovación de nuevos materiales y su incorporación en la catálisis, ha desarrollado nuevos catalizadores.

Uno de ellos es la hidroxiapatita (HAp), la cual es un fosfato de calcio con una composición química muy similar al hueso humano. Además, se utiliza como absorbente de iones metálicos del medio ambiente, debido a sus propiedades de intercambio catiónico y como soporte catalítico para las reacciones de catálisis heterogénea (Londoño, M., y col., 2006)

Las apatitas de fosfatos de calcio, forman una amplia clase de compuestos cristalinos inorgánicos de fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Numerosos cationes pueden sustituir al calcio en la estructura de la HAp y su incorporación afecta a la morfología, la solubilidad, el parámetros de red y en consecuencia la estabilidad del material (Salviulo, G., 2007).

Por su parte, la HAp cada día que pasa adquiere mayor utilidad como soporte en reacciones de HDT. La utilización de materiales fosfóricos en HDT es interesante, en especial los minerales a bases de fosfatos de calcio (Saih, Y., y col., 2001) y podrían proveer el requerimiento de fósforo para la formación de fosfuros de metales de transición (Gonzales, G., y col., 2010).

Por ello que el objetivo de la presente investigación, se orientó a sintetizar y caracterizar HAp con cantidades variables en Fe (II) como soporte de catalizadores CoMo y determinar su comportamiento en la reacción de HDS de tiofeno.

Las primeras aplicaciones del hierro en procesos de HDS, se encuentran específicamente en procesos de purificación de benceno y hornos de coque. Entre 1976 y 1980, se menciona al hierro como componente de los sistemas catalíticos, pero no se hace mención al tipo de compuestos azufrados hidrotratados por el sistema (se reporta azufre total). Estudios recientes, describen procesos de hidrosulfuración sobre fracciones de crudo específicas: diesel, gasóleo y nafta de craqueo catalítico. Estos trabajos no pormenorizan la utilización singular del hierro como metal promotor del sistema catalítico, sino que lo incluyen dentro de un grupo de metales con actividad para HDS demostrada, tales como los del grupo VI-B (Mo o W) y VIII-B (Fe, Co o Ni). Con ningún reporte a la fecha de la actividad de HDS de tiofeno de la fase FeMoS a escala industrial, como si es el uso del hierro en remoción de azufre total (Balbosa, A., y col., 2014).

Estudios detallados y específicos del hierro como metal promotor en procesos de HDS de tiofeno y sus derivados, se encuentran en publicaciones

específicas del área de catálisis y materiales. En catalizadores bimetálicos basados en MoX (X = Fe, Co, Ni, Cu, Ag y otros metales nobles) encontraron que el Fe tiene actividad similar al Ni (McCarty, K., y col. 1985). Otros estudios se han enfocado a estudiar los óxidos de hierro soportados en Al₂O₃ en HDS de BT y DBT (Bartsch, R., y col, 1977) o soportados en carbón (Ramselaar, W., y col., 1989) demostrando que se produce un fortalecimiento de la interacción entre las partículas de Fe y el soporte, proporcionando mayor estabilidad térmica.

CAPITULO I

1.1. Planteamiento del problema:

En el campo de la catálisis, se ha investigado sobre el uso de HAp que actúan como soporte de especies bimetálicas como el NiMo para ser empleados como catalizadores en diversos procesos, por ejemplo en la oxidación parcial de metano y en hidropcesos de dibenzotiofeno (Salviulo, G., 2007).

Los fosfatos, con estructura similar a las HAp con composición $M_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, donde M es un catión divalente, representa una gran familia de materiales que son usados en diferentes aplicaciones: intercambio iónico para columnas cromatográficas de elementos pesados de materiales radioactivos, luminiscencia, biocerámicas, electrodos para celdas de alta temperatura y catalizadores (Gonzales, G. y col., 2010).

En la actualidad los estudios con catalizadores soportados en HAp, están orientado a la incorporación de metales en sus estructuras, muchos de éstos por intercambio catiónico de Ca^{+2} por algún otro metal divalente como Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} y Fe^{+2} (Salviulo, G., 2007); este último como tema de estudio presenta gran importancia en reacciones de HDT específicamente en la remoción de azufre (HDS).

En este sentido, nuevos catalizadores soportados para reacciones HDS y HDN, muestran una promesa como soportes o como catalizadores por el uso de metales de transición (Gonzales, G. y col., 2010).

En trabajos anteriores se ha sintetizado con éxito HAp con incorporación de Fe (II) hasta un 1% de solubilidad dentro de la estructura y probado en reacciones de HDS de tiofeno con el propósito de observar su comportamiento catalítico resultando ser un promotor efectivo y un posible soporte promisorio en los catalizadores sulfurados de metales de transición (Silvera, G., 2011)

El objetivo de la presente investigación, fue sintetizar HAp, como soporte catalítico en reacciones de HDS de tiofeno, incorporando Fe (II)

dentro de su estructura y posterior impregnación con cobalto (Co) y molibdeno (Mo) para obtener los precursores catalíticos.

1.2. Objetivos de la investigación:

1.2.1. General:

Estudiar catalizadores CoMo soportados en hidroxiapatitas cálcicas con relaciones entre 0,00 y 15,00% molar de Fe (II) en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

1.2.2. Específicos:

- Sintetizar Fe-Hidroxiapatitas (Fe-HAp) relaciones molares: 0,00; 3,25; 7,50; 10,75; 15,00 % Fe (II).
- Caracterizar las Fe-HAp obtenidas mediante técnicas fisicoquímicas: espectroscopia de absorción infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF), difracción de rayos x (DRX) y área específica (AE).
- Sintetizar los precursores catalíticos CoMo soportados en las Fe-HAp obtenidas (CoMo/Fe-HAp).
- Caracterizar los precursores catalíticos CoMo/Fe-HAp mediante técnicas fisicoquímicas: DRX y AE.
- Evaluar el comportamiento de los precursores catalíticos CoMo/Fe-HAp en reacciones de hidrodesulfuración de tiofeno y comparar los resultados con un catalizador comercial CoMo/Alúmina.

1.3. Justificación:

En las últimas décadas, los nuevos desarrollos en la tecnología de refinación del petróleo, han llevado al proceso de HDT a un nivel de importancia económica comparable con los procesos de reformado catalítico, ya que el alto contenido de azufre (S) y nitrógeno (N) presente en los mercaptanos, sulfuros, tiofenos y benzotiofenos, que se encuentran en los asfaltenos y aceites del petróleo, impide el tratamiento de éstos con la tecnología destinada para los crudos livianos, por cuanto las resinas y los asfaltenos, contaminan rápidamente la superficie del catalizador con la formación de coque, envenenando los sitios activos del mismo. Por esta razón es indispensable someter estos crudos pesados a procesos de HDT previo, para lo cual se hace necesaria la acción de catalizadores másicos, soportados o promovidos que ofrezcan mejor actividad, selectividad y tolerancia al S, que los catalizadores convencionales.

Actualmente la aplicación más difundida de las HAp es como biomaterial en medicina y odontología.

El creciente interés en el estudio de HAp como soporte catalítico, se basa en la disponibilidad y el requerimiento de fosfato de calcio presente en la estructura, ya que ayuda a la formación de fosfuros de metales de transición, los cuales ayudan a mejorar el rendimiento catalítico.

En este sentido, el empleo de HAp como soportes catalíticos en reacciones de HDS, aportaría nuevos resultados en la búsqueda de nuevos materiales, la implantación de nuevas tecnologías para la conversión de energía y la protección del medio ambiente.

Además, la incorporación de Fe a la estructura de HAp, se ha estudiado como promotor catalítico. Según la literatura la solubilidad de este ion en las apatitas naturales es generalmente menor de 15 % molar, ya que podría generarse un colapso de la estructura apatítica, por lo que se pretende

sintetizar HAp hasta el límite de solubilidad de hierro empleando para ello la Sal de Morh $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Se ha encontrado que el Fe es un buen promotor en catalizadores en reacciones de HDS de tiofeno (Silvera, G., 2011), sin embargo, su incorporación dentro de la estructura se ha probado hasta 1% molar de Fe (II), por lo que la siguiente investigación tuvo como objetivo ampliar este margen hasta el límite de solubilidad en la búsqueda de nuevos resultados.

CAPÍTULO II

2.1. Catalizadores:

En el campo industrial los sólidos de interés catalítico son metales (Pt, Ni, Ag, entre otros), óxidos (V_2O_5 , NiO, Al_2O_3) y ácidos (H_3PO_4 , entre otros), ya sea en forma pura, mezclados o soportados. Hay varias maneras de ordenar o clasificar las sustancias catalíticas sólidas, pero ninguna es totalmente satisfactoria. Una de las más conocidas, está basada en la conductividad eléctrica (Droguett, S., 1983).

Los catalizadores heterogéneos del tipo metal/soporte, se caracterizan por tener mayor área específica que los catalizadores metálicos no soportados (máscicos). Aunque algunos de ellos son utilizados en estado puro, la gran mayoría están formados por varios componentes, destacándose: la fase activa o precursor, que es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química. La fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, entre otros) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno, níquel y cobalto), por lo que requiere, en algunos casos, de otros componentes para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas (Fuentes, S., y col., 1998).

Los promotores son sustancias químicas, que se agregan en pocas cantidades al catalizador con el objetivo de mejorar sus propiedades químicas (actividad, selectividad y estabilidad). Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. No siempre es posible explicar exactamente la acción que este ejerce, si bien en algunos casos se ha observado intervención del tipo físico, la cual consiste en estabilizar las características estructurales del sólido, en otros casos han sido del tipo químico o electrónicos, que favorece la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador (Droguett, S., 1983).

El soporte, es una sustancia, generalmente, muy poco activa en la reacción, de gran área específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo. Aunque la mayoría de los soportes son inactivos, algunos como la γ -alúmina, en catalizadores de reformado de petróleo desarrollan una acción importante. Estos manifiestan propiedades catalíticas ácidas, que se suman a la acción del metal y dan lugar a un catalizador bifuncional. Además de estas propiedades, el soporte puede tener otras virtudes valiosas, entre las que destacan: mejorar la estabilidad del catalizador evitando la sinterización de los gránulos activos por efecto de la alta temperatura; facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y elevación de temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador; mejora las características mecánicas evitando la disgregación de las partículas, asegurando así una mayor vida útil. Esto es debido a que los lechos catalíticos industriales suelen ser de gran tamaño y las pastillas deben soportar gran peso y roce entre ellas (Corma, A., y col., 1998).

Como se mencionó, los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos, son los que poseen una elevada porosidad y, por lo tanto, alta área específica, para que la relación de área activa por unidad de volumen sea alta y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos (Krstić, V., 2002).

El diseño y la caracterización de catalizadores es en la actualidad un área de gran interés, puesto que entre el 80 y 90% de los procesos que se llevan a cabo en la industria química utilizan catalizadores. De hecho, en los países industrializados el uso de catalizadores está implicado en la generación de aproximadamente el 20% del Producto Interno Bruto (PIB) (Krstić, V., 2002). También, está relacionada con el uso de catalizadores, la

implantación de nuevas tecnologías para la conversión de la energía o para la protección del medio ambiente (Bond, G., 1987).

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad. La actividad puede definirse como la propiedad de aumentar la rapidez de la reacción, con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, entre otros. La selectividad es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie, entre un conjunto de productos de la reacción. Algunos reactivos, especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas, que permiten obtener una mezcla de productos cuya separación no siempre es fácil o económica (Droguett, S., 1983).

Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias. Por último, la estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad, durante un tiempo de uso suficiente para ser aplicado industrialmente (Droguett, S., 1983).

En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento; meses o años, según el tipo de reacción. En términos más específicos, la pérdida de estabilidad se atribuye a las siguientes causas:

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

b) Contaminación de la superficie: se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los centros activos. El caso más frecuente

y conocido es la contaminación por depósitos carbonosos en las reacciones de craqueo y pirolisis. El catalizador puede recuperarse mediante una limpieza, como sería una oxidación en el caso del carbón.

c)Envenenamiento: consiste en la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos, y que bloquean los sitios activos del sólido. Casos típicos de envenenamiento son la adsorción de compuestos de azufre (H_2S), de nitrógeno (aminas) y otros, como monóxido de carbono, agua, etc. Generalmente el envenenamiento anula el catalizador y debe renovarse (Droguett, S., 1983).

2.2. Hidrotratamiento (HDT):

Es la tecnología que se implantó con la finalidad de reducir el contenido de heteroátomos presentes en las distintas corrientes derivadas del petróleo (Araque, E.,2008). En el HDT tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno) (Pinzón, M., y col., 2000).

En el hidroprocesamiento ocurren varios tipos de reacciones simultáneamente, en la Tabla 1 se resumen los diferentes procesos de HDT:

El tipo de reacciones que ocurran durante el HDT depende de la alimentación usada, por lo general los procesos de HDS y HDN son siempre necesarios debido a que: protegen de los catalizadores utilizados en etapas posteriores al proceso de refinación; reducen los NO_x y SO_x , que se generan por la combustión de los productos obtenidos del petróleo y que producen gran contaminación atmosférica y permiten valorizar los crudos pesados (fondos de barril) (Leonardo, Y. 2009).

Tabla 1: Descripción de los procesos de HDT.

Proceso	Descripción
Hidrodeshulfuración (HDS)	Remoción de azufre de las moléculas de compuestos que lo contienen.
Hidrodeshnitrogenación (HDN)	Eliminación de nitrógeno de las estructuras de compuestos nitrogenados.
Hidrodeshoxigenación (HDO)	Eliminación de oxígeno de las moléculas oxidadas.
Hydrogenación (HYD)	Saturación de compuestos con dobles enlaces.
Hidrodeshmetalización (HDM)	Remoción de metales de compuestos orgánicos.
Hydrogenación de aromáticos (HA)	Saturación de compuestos aromáticos.

El consumo de hidrógeno constituye un factor muy importante en los esquemas de refinación. Los catalizadores y los procesos correspondientes deben ser capaces de hacer selectivamente la hidrogenación (HYD) ó la hidrogenólisis, a una proporción bien definida de cada una que dependerá de los requerimientos y del tipo de carga. La selectividad de un catalizador puede ser tanto o más importante en algunos casos que su actividad. Tanto el tipo de catalizador como la naturaleza de la alimentación ó las condiciones del proceso, influyen en la forma y en la cuantía de la alteración de la actividad y selectividad del catalizador. La relación de la presión parcial de H_2S y presión parcial de H_2 en el medio reaccionante influye sobre la relación de las velocidades de hidrogenación y de hidrodeshulfuración (hidrogenólisis) (Pinzón, M. y col., 2000).

2.2.1. Hidrodeshulfuración (HDS):

La reactividad de las reacciones de HDS depende del tamaño molecular y de la estructura que contiene el átomo de azufre (Nag, N. y col. 1979). El

azufre, heteroátomo más abundante de los crudos, variando su concentración significativamente de acuerdo al yacimiento de origen, se presenta formando parte de una gran variedad de estructuras cíclicas desde las más simples como el tiofeno hasta las especies más complejas como se muestra en la Figura 1.

La cinética de hidrogenación de los compuestos organosulfúricos depende en gran medida de su estructura. Con el aumento del número de anillos aromáticos y alicíclicos en la molécula de un compuesto organosulfúrico su estabilidad se acrecienta. La interacción de los compuestos organosulfúricos individuales con el hidrógeno se desarrolla como una reacción de primer orden (Luis, M., 2002).

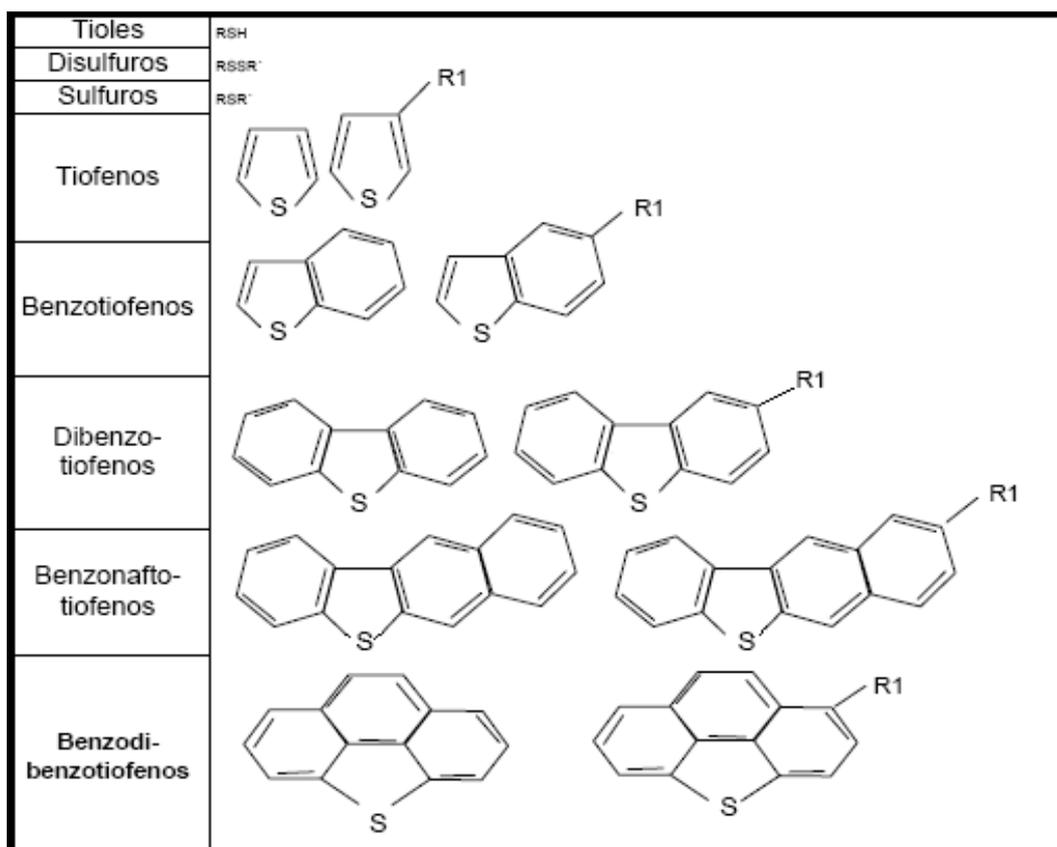


Figura 1. Diferentes tipos de compuestos azufrados presentes en el petróleo
(García, G., 2010).

2.2.2. Mecanismo de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno:

De acuerdo a la literatura, se han sugerido dos mecanismos para la formación de buteno a partir de tiofeno mediante HDS. En el primer mecanismo se propone que debido a la presencia de butadieno y ausencia de tetrahidrotiofeno en los productos de reacción, el paso inicial es la ruptura del enlace carbono-azufre en la reacción de HDS (Hargraves, A., y col., 1979). De la misma forma se explica para el benzotiofeno, ya que se observa la aparición de estireno como producto de reacción. Cabe destacar que estos estudios fueron realizados a presión atmosférica (McCarthy, K., y col., 1987).

Sin embargo, estudios realizados a altas presiones demuestran que ocurren dos mecanismos en forma concertada, ya que se observan intermediarios hidrogenados por un lado, lo cual sugiere una hidrogenación antes de la ruptura del enlace C-S (Devanneaux, J., y col., 1983). Otros estudios reportan que el tetrahidrotiofeno es el intermediario de la reacción de HDS del tiofeno a altas temperaturas (Schulz, H., y col., 1984). La Figura 2 muestra el esquema de reacción de HDS del tiofeno.

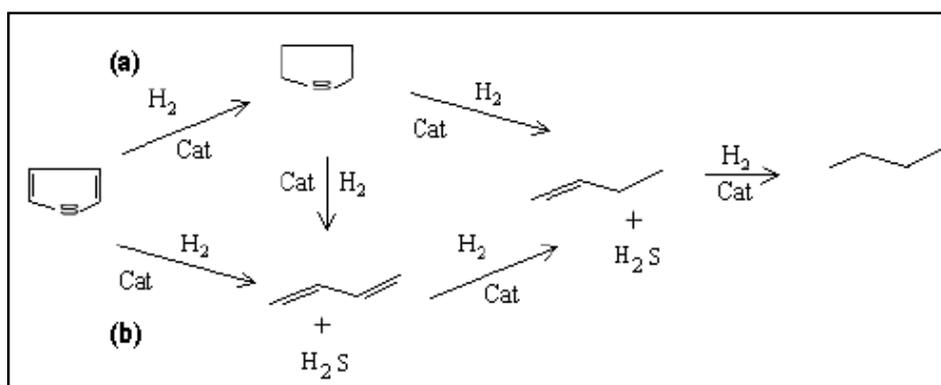


Figura 2. Esquema de reacción de la hidrodesulfuración (HDS) del tiofeno
(García, G., 2010).

2.2.3. Reacciones de hidrodesulfuración (HDS):

La adsorción de tiofeno a través del átomo de azufre, ha sido sugerido a partir de estudios de intercambio de D_2 , donde ocurre el intercambio sobre los átomos de carbono adyacentes al átomo de azufre (carbonos en posición α) implicando un ataque del enlace C-S por grupos superficiales S-D (Smith, G., y col., 1973).

Partiendo de cálculos cuánticos de una, dos y hasta tres vacancias de MoS_2 , se ha concluido que la adsorción perpendicular a la superficie está mucho más favorecida que la adsorción de plano (Diez, R., y col., 1993). Cálculos del orden de enlace han indicado que la adsorción de plano es posible sobre centro multi-vacancias, por lo que se esperaría que la hidrogenación previa estuviese más favorecida cuando la adsorción es a través del enlace π , basándose en la similitud en la hidrogenación de aromáticos (Rong, C., y col., 1992). Cálculos teóricos permitieron concluir que tanto el enlace σ y π , son importantes en la adsorción del tiofeno. Sedlacek y Zdrzil, indicaron que no necesariamente debe absorberse la molécula de tiofeno de plano sino que puede enlazarse vía σ a la superficie a través del átomo de S, el cual tiene simetría esférica. Las consideraciones anteriores sugieren que la absorción del tiofeno ocurre predominantemente en una configuración perpendicular sobre el sitio vacante (Figura 3).

Es razonable asumir, la adsorción a través del átomo de S si el mecanismo de la HDS involucra extracción directa del azufre; mientras que si la hidrogenación previa es requerida, sería necesaria una adsorción planar. Desikan y Amberg, han propuesto la existencia de dos tipos diferentes de sitios, uno solo para la HDS y el otro para la hidrogenación, el cual también podría desulfurar; lo cual se correlaciona con el modelo cinético para la HDS

del tiofeno propuesto por Satterfiel, el cual se basa sobre la existencia de dos sitios diferentes de reacción.

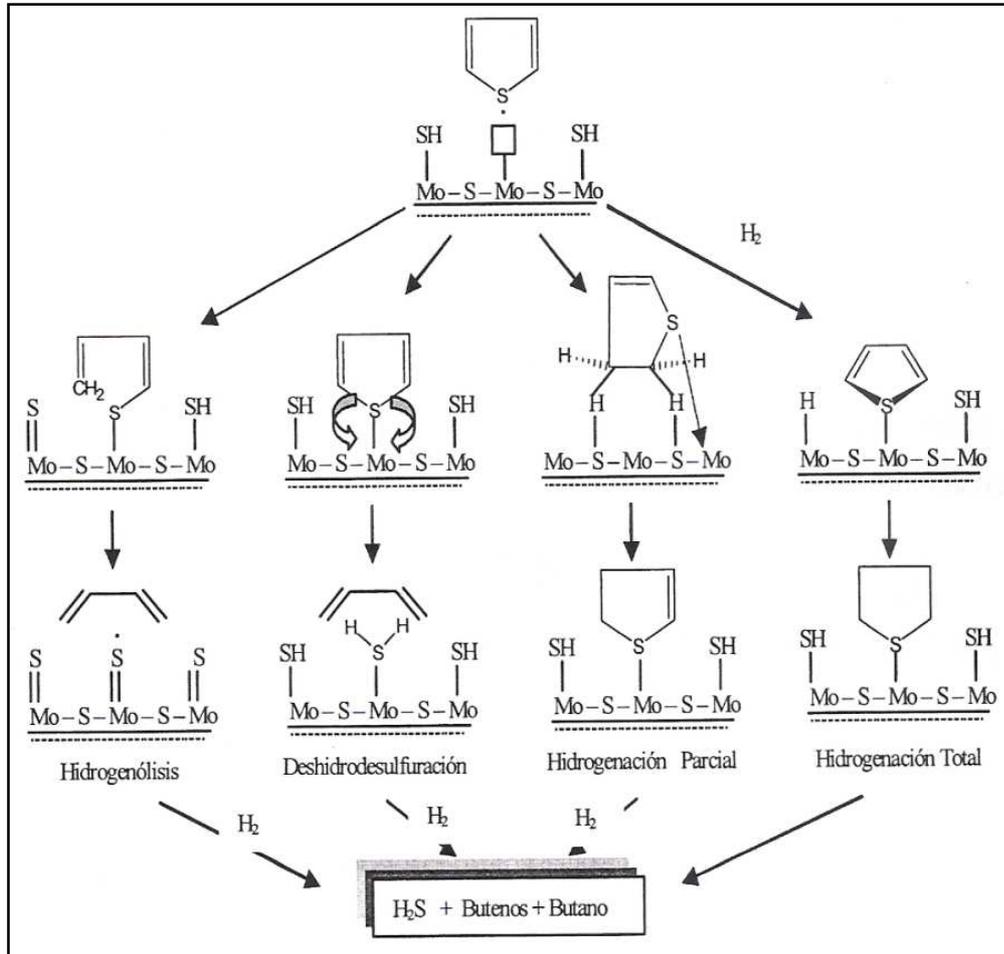


Figura 3. Mecanismo de hidrosulfuración de tiofeno (Garcia, G., 2010).

2.3. Tipos de catalizadores empleados en reacciones de hidrotratamiento (HDT):

Generalmente los catalizadores, son clasificados de dos maneras: los llamados catalizadores tradicionales promovidos y los bipromovidos. En la Tabla 2 se puede ver la definición:

Tabla 2: Clasificación de los catalizadores comúnmente utilizados en HDT.

Catalizadores promovidos	Catalizadores bipromovidos
Son sistemas bimetálicos, a los cuales se le adiciona un agente promotor para mejorar la función química o física del catalizador, de esta manera es posible aumentar la actividad catalítica.	Son sistemas trimetálicos como MNiMo, MNiW, donde M es un metal que proporciona al sistema mayor capacidad de hidrogenación que un sistema bimetálico. Por lo general los más usados son los sulfuros de CoNiW y CoNiMo.

2.3.1. Catalizadores tradicionales promovidos:

Los catalizadores empleados con mayor frecuencia en reacciones de HDT, son los sulfuros metálicos comúnmente de Mo y W. En general los catalizadores en la industria de refinación de petróleo son de suma importancia, lo cual aumenta cada vez más en búsqueda de aquellos útiles para la preservación del ambiente.

Para cualquier proceso de HDT, los catalizadores utilizados mayormente son los pertenecientes a los metales del grupo VIB (Mo, W), promovidos con sulfuros de metales del grupo VIIB (Ni, Co, Fe principalmente), soportados sobre sílice gel o zeolitas de superficie específica, alúmina, alúmino-silicatos (De Suosa, C., 1998).

La actividad de un par, de composición dada depende de la textura del soporte y del tipo de soporte, por ejemplo un par de sulfuros es más activo cuando es depositado sobre alúmina, que cuando es depositado sobre sílice gel o zeolitas, aun cuando los soportes posean las mismas superficies específicas, es probable que los soportes ejerzan un efecto electrónico sobre la actividad de los sulfuros durante la reacción (De Suosa, C., 1998).

Los catalizadores basados sobre sílice gel son menos activos que los catalizadores basados sobre alúmina. Esta diferencia es atribuida al hecho de que la sílice gel no permite obtener una buena dispersión de la fase activa en el momento de la fabricación del catalizador (Le Page, J., 1978).

Con la finalidad de probar nuevos sistemas catalíticos para el área de HDT se ha empleado nanopartículas metálicas de Mo, MoNi, MoO_xNi, MoO_xNiS sin soportar, para la HDS de DBT a 380 °C, usando hidrógeno, agua, monóxido de carbono y/o la combinación de ellos como fuente de hidrógeno, siendo el caso H₂O/CO, un proceso basado en la activación del H₂O para generar H₂ "in situ" vía reacción de desplazamiento de vapor de agua, mostrando que las pruebas catalíticas realizadas con las nanopartículas sintetizadas por descomposición térmica, sólo presentaron conversión de dibenzotiofeno cuando se empleó H₂ y H₂O/CO (Araque, E., 2008).

2.3.2. Catalizadores bipromovidos:

Los catalizadores bipromovidos representan una nueva generación en HDT y en hidrogenación profunda de aromáticos (HA). Esta generación de catalizadores presenta un sistema trimetálico: MNiW o MNiMo, donde M es un metal, el cual le imparte al sistema mayor capacidad de hidrogenación, que el sistema bimetálico (Linares, C., 2002).

Los sulfuros de Co(Ni)-Mo(W) soportados sobre alúmina, son los catalizadores más empleados en el proceso de HDT. Sin embargo, se han realizado varios ensayos para mejorar el desempeño de los catalizadores convencionales aplicando nuevos métodos de preparación, sustituyendo los promotores convencionales por otros metales, adicionando un tercer elemento al catalizador adoptando un nuevo soporte en lugar de la γ -alúmina. Numerosos estudios sobre el uso de algunos metales de transición, tales como Ti, Ni, Ru, Zn, y Fe, como promotores o aditivos en catalizadores

de Mo o CoMo soportados sobre alúmina, han sido llevados a cabo para desarrollar nuevos sistemas catalíticos con el fin de mejorar el proceso de HDT (Lee, D., y col., 1996).

2.3.3. Método de síntesis de catalizadores:

Generalmente se utiliza dos tipos, el método de precipitación y el método de impregnación. La finalidad en la preparación de catalizadores soportados, bifuncionales o no, es la obtención de una óptima dispersión del metal en el soporte, es decir, las partículas de metal depositadas sobre el soporte deben ser lo suficientemente pequeñas y su distribución lo más homogénea posible. Esto significa que todos los pasos involucrados en la preparación del metal soportado, tales como la introducción del ion precursor, lavado, secado, calcinación y reducción, deben ser optimizados (Alarcon, W., y col., 1997).

La gran mayoría de los catalizadores, pueden ser preparados de diversas formas, mientras un pequeño número pueden ser preparados de una sola forma altamente especializada. En el primer caso, la elección de algún método dependerá de que se pueda obtener y proporcionar las funciones catalíticas deseadas (actividad, selectividad y estabilidad), que permitan conducir las transformaciones químicas de los reactivos en los productos deseados (Alarcon, W., y col., 1997).

Existen diferentes formas de realizar la introducción del complejo metálico en un sólido catalítico, sin embargo, los procedimientos frecuentemente más utilizados para introducir el metal noble dentro de las estructuras son:

- Impregnación
- Intercambio iónico
- Intercambio por competición
- Síntesis directa

La técnica de impregnación es la más simple y ampliamente utilizada para preparar catalizadores de metal soportado y catalizadores bifuncionales. En esta técnica, el soporte es puesto en contacto con una disolución, usualmente acuosa, de concentración determinada del precursor metálico, esta disolución es posteriormente evaporada lentamente a temperatura ambiente. El volumen de la disolución es igual o ligeramente superior al volumen total de poro del soporte que usualmente se conoce o en su defecto el volumen del soporte. Este método permite que la cantidad de ingrediente activo, que será incorporado al interior del soporte, sea exactamente controlado y más aún, no existe limitación de carga. El último grado de dispersión del metal a través del soporte, está determinado por la interacción de un gran número de factores entre los que destacan el tiempo de contacto, la interacción entre la sal metálica y el soporte, el número de ciclos de impregnación y la cantidad total del metal depositado (Alarcon, W., y col., 1997).

2.4. Hidroxiapatita (HAp):

La HAp, es el principal componente inorgánico de los tejidos duros (huesos y dientes), tanto humanos como animales. La HAp sintética muestra una alta biocompatibilidad y elevada osteointegración cuando presenta gran porosidad, debido a ello es ampliamente utilizada como material de implante óseo. Además de ser ésta su principal aplicación, es posible utilizarla, según recientes estudios, en la purificación de aguas como intercambiador iónico.

Mediante distintas técnicas de conformado se han producido filtros para inmovilizar los metales pesados del agua. La HAp presenta también otras aplicaciones como la de absorbente de especies orgánicas, en catálisis, sensores de humedad y CO₂.

La composición de la HAp mineral estequiométrica puede expresarse como Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, con una relación Ca/P = 1.67, mientras que la

hidroxiapatita deficiente en calcio (CDHA) es $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$, con $\text{Ca/P} = 1.50$. Esta última es la que se considera más parecida al de los huesos humanos (Nriaju, J., y col., 1984). Ambos compuestos pertenecen a una serie de minerales llamados apatitas que responden a la composición $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, donde además pueden existir sustituciones isomórficas en su estructura del: a) grupo PO_4^{3-} por iones CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , F^{3-} , etc., b) catión Ca^{2+} por Mg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , etc., y c) anión OH^- por F^- , Cl^- , etc. El prototipo de esta familia es la fluorapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), cuya estructura es hexagonal, sin embargo la estructura de la HAp estequiométrica es monoclinica como se puede ver en la Figura 4.

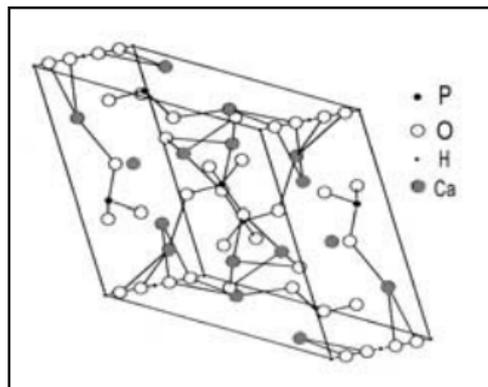


Figura 4. Estructura cristalina de la hidroxiapatita: monoclinica (Villora, J., y col., 2002).

La diferencia radica en los planos de simetría perpendiculares al eje c de la fluorapatita, en el cual los aniones F^- están rodeados en ese plano por triángulos de cationes Ca^{2+} . Los aniones OH^- están localizados ligeramente por encima o por debajo de esos planos de simetría. El resto de las posiciones atómicas no varía (Ver Figura 5) (Dorozhkin, S., 1997).

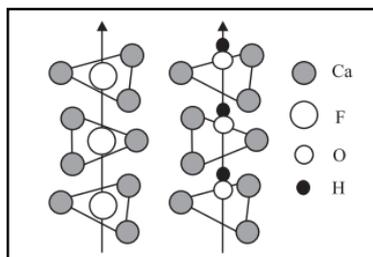


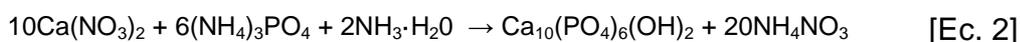
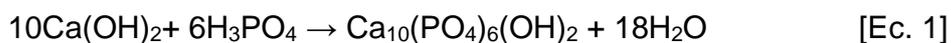
Figura 5. Planos de simetría perpendiculares al eje c de la fluorapatita y hidroxiapatita (Villora, J., y col., 2002).

2.4.1. Métodos de síntesis de la hidroxiapatita (HAp):

Existen numerosos métodos para sintetizar HAp, entre los que cabe destacar:

a) Vía húmeda: Este procedimiento es el más ampliamente utilizado para producir grandes cantidades de polvo fino de HAp homogénea, desde temperatura ambiente hasta 700°C (Nriaju, J. y col., 1984). La causa por la que este procedimiento puede usarse con relativa facilidad es la mayor insolubilidad de HAp con respecto a los demás fosfatos de calcio, por lo que en condiciones de pH óptimo se formará éste preferentemente (Kasuga, T., y col., 1999).

Los métodos de la vía húmeda están basados fundamentalmente en dos de las reacciones de precipitación que dan, en ambos casos, HAp como producto final:



En ambas reacciones el parámetro más importante a controlar es el pH. La forma geométrica, el tamaño y la superficie específica de las nanopartículas de HAp dependen, en gran medida, de la temperatura a la cual transcurre la reacción y de la velocidad de adición de los reactivos (Engin, N., y col., 2000).

Cuando se realiza la síntesis en condiciones de presión atmosférica y a temperaturas menores de 60°C, se obtienen monocristales de formas

aciculares y orientadas según el eje c de la estructura hexagonal de la HAp. Por encima de dicho valor de temperatura, las partículas se convierten en sólidos policristalinos (Engin, N., y col., 2000).

b) Doble descomposición: Consiste en agregar, de manera controlada, una disolución de sal de catión (Me=catión) en una disolución de sal del anión (XO_4 , X: P, S, etc). Posteriormente, se lava y se seca el precipitado. Esta técnica permite obtener apatitas mixtas (que contienen dos cationes diferentes) con control de la relación Me_1/Me_2 . Los cationes se introducen simultáneamente en el reactor con la relación $cation_1/cation_2$ deseada. Lo anterior permite evitar la segregación durante la precipitación. El principal inconveniente de este método se debe a que su velocidad de síntesis es lenta. (Hayek E., 1963).

c) Vía seca o proceso cerámico (reacción en estado sólido): Las reacciones en estado sólido requieren elevadas temperaturas debido a la alta energía de activación que necesitan y la preparación de los reactivos en forma de polvo fino de manera que permita un íntimo contacto entre ellos. En el caso de la HAp, se sintetiza entre polvos que contengan iones Ca^{2+} y PO_4^{3-} y la obtención de cuerpos densos policristalinos, se consigue mediante posterior tratamiento térmico (TenHusein, K., y col., 1999).

d) Proceso mecanoquímico: Este es otra vía de síntesis en estado sólido para la obtención de polvos, que tiene la ventaja de perturbar la superficie de unión entre las especies mediante presión para facilitar termodinámica y cinéticamente las reacciones entre sólidos. La presión puede aplicarse a temperatura ambiente mediante molienda de baja o alta energía (molinos de atrición, planetarios o vibratorios). Su principal ventaja es la simplicidad y bajo coste (Nakano, T., y col., 2001).

e) Hidrólisis: Esta vía se basa en la hidrólisis de distintas sales de fosfato de calcio, algunas de las cuales en forma hidratada. Puede emplearse el fosfato tetracálcico $Ca_4(PO_4)_2O$ (TTCP), que es el único fosfato de calcio más básico

que la HAp. Como subproducto de la reacción, cuando ésta es total, se obtiene Ca(OH)_2 (Portillo, C., 1998).

f) Proceso hidrotérmico: El proceso hidrotérmico cuenta con la presencia de fase acuosa en el sistema y su principal ventaja es que el agua puede participar activamente en la reacción mediante la aceleración de las velocidades de disolución, difusión, adsorción, reacción y cristalización (nucleación y crecimiento) (Nakano, T., y col., 2001). El tratamiento hidrotérmico, es útil para obtener recubrimientos de HAp. Los precursores de la formación de la HAp, en este caso, pueden ser $\text{Ca(NO}_3)_2$ y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Gonzales, R., y col., 1993).

Se utilizan temperaturas entre 350 y 400 °C durante 4 a 10 horas en presencia de agua a un pH de 7,3 y es necesario el empleo de un autoclave. La presión se controla mediante el volumen de llenado del autoclave (Gonzales, R., y col., 1993).

g) Proceso sol-gel: Las ventajas inherentes a este método son la alta homogeneidad y pureza de los productos obtenidos debido a que los reactivos de partida contienen impurezas mínimas así como las menores temperaturas de síntesis comparadas con las del proceso cerámico. Las aplicaciones de este método incluyen la preparación de recubrimientos, fibras y piezas de vidrio (Weng, W., y col. 2000).

Si no se eligen apropiadamente los precursores, la formación de la fase de HAp requiere alta temperatura (~1000 °C). Esto hace que la técnica sol-gel sea difícil de aplicar en la obtención de algunos tipos de recubrimientos (Kim, W., y col. 2001).

h) Síntesis sonoquímica: La irradiación ultrasónica causa cavidades en el medio acuoso donde ocurren la formación, crecimiento y colapso de microburbujas. Este fenómeno puede estimular la reactividad de las especies involucradas y acelerar las reacciones heterogéneas entre los reactivos líquidos y sólidos. Estos procesos involucran la disolución y la precipitación

de sólidos a través de la reducción del tamaño de partícula y la activación superficial mediante agitación intensiva (Ohgaki, M., y col., 2001).

Los reactivos que se utilizan son una suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y una disolución de H_3PO_4 , con irradiación ultrasónica que produce ondas acústicas a 20 kHz con una potencia máxima de 600 W (Ohgaki, M., y col., 2001).

La Figura 6 muestra, a modo de conclusión, una clasificación de estos métodos en función del coste y la pureza de los productos obtenidos.

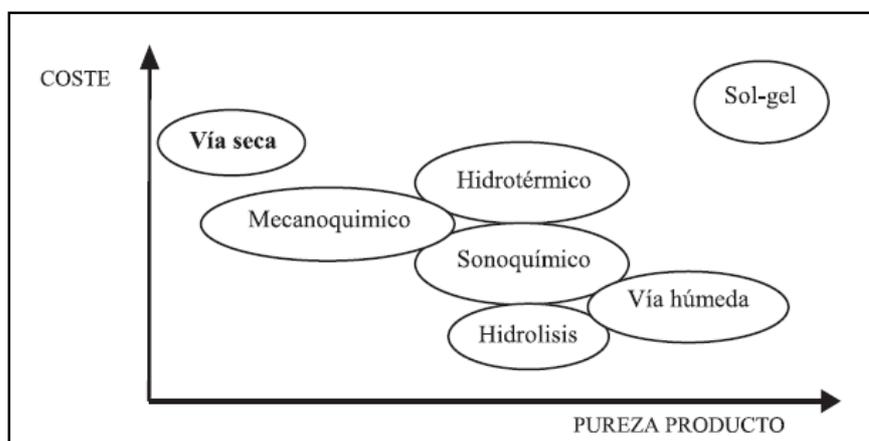


Figura 6. Clasificación de los métodos de síntesis en función del coste y la pureza de los productos obtenidos (Villora, J., y col., 2002).

2.4.2. Hidroxiapatita como soporte en catalizadores de HDT:

La HAp, cada día que pasa, adquiere mayor utilidad como soporte en reacciones de HDT. Los catalizadores NiMo soportados en hidroxiapatita presentan una mayor conversión y selectividad para el dimetildisulfuro en metanotriol, comparada con la conversión de los catalizadores de NiMo/alúmina (Elazarifi, J., y col., 2004) Estudios recientes en el desarrollo de catalizadores para HDS muestran especial interés en la hidroxiapatita debido a la presencia de los grupos fosfato en su estructura y al libre intercambio de cationes divalentes (Guerra, H. y col., 2008).

Industrialmente, los catalizadores de HDT están basados en un metal del grupo VI como molibdeno o tungsteno promovido con un metal del grupo VIII (cobalto o níquel) y muchas veces fósforo para mejorar su actividad catalítica.

El empleo de materiales fosfóricos en HDT es interesante, en especial los minerales a bases de fosfatos de calcio, los cuales son fácilmente disponibles y constituyen una fuente económica de obtener materiales como potenciales soportes de catalizadores sulfurados (Saih, Y. y col., 2001).

Numerosos cationes pueden sustituir al calcio en la estructura de la HAp ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) y su incorporación afecta a la morfología, la solubilidad, el parámetro de red y en consecuencia la estabilidad del material. En general, la incorporación de otros cationes de Ca^{2+} , inducen a una disminución de la estabilidad de la estructura: el efecto desestabilizador de algunos iones, tales como Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} , es tan evidente que inhibe la síntesis de HAp y promueve la formación de β -fosfato tricálcico (β -TCP). Los cationes mencionados anteriormente, son más pequeños que los de Ca^{2+} , por lo que su incorporación progresiva libera todos los átomos de oxígeno de la estructura de la HAp y así en consecuencia de la disposición atómica genera el colapso de la estructura (Salviulo, G. y col., 2007).

La reacción de las partículas de HAp con incorporación de Al (III), La (III) y Fe (III) en su estructura se ha estudiado en intervalos de pH menores a 4. Sin embargo, no se ha estudiado la coprecipitación de la HAp con estos iones. Se ha examinado anteriormente la estructura superficial y la composición de las partículas de HAp coprecipitadas con diferentes iones metálicos y se ha encontrado que el Ni (II), Cu (II) y Co (II), interfieren con el crecimiento de partículas de HAp mientras que el Cr (III) promueve el crecimiento de estas partículas (Wakamura, M., y col., 1999).

De acuerdo, a la espectroscopia Mössbauer, la disolución de hierro (III) en la estructura apatita es muy compleja y las fases que se forman dependen

del procedimiento de síntesis, la relación de radios en Fe/P y Fe/Ca, y en el caso de la síntesis de cerámica, en el tratamiento térmico. Esta complejidad está obviamente, relacionada con la baja solubilidad del hierro en la HAp, debido a la diferencias en los radios iónicos entre Ca^{2+} y Fe^{3+} y, sobre todo, en las cargas, que dan lugar ya sea para la formación de un compuesto no estequiométrico u otros posibles mecanismos de compensación de cargas. Los estudios de espectroscopia Mössbauer, sugieren que hierro (Fe^{2+}) se distribuye al azar entre los sitios Ca_{101} y Ca_{102} en fluoroapatitas para disoluciones de Fe-diluida (<1% mol), pero tiene una fuerte preferencia por Ca_{101} en concentraciones cercana a los límites de solubilidad. (Salviulo, G., y col. 2007).

2.5. Caracterización fisicoquímica:

Los métodos de caracterización fisicoquímica, que se emplearon para medir las propiedades y características fisicoquímicas de los diferentes sólidos: naturaleza de la superficie, estructura química y área superficial; son:

2.5.1. Difracción de rayos X:

La interacción de los rayos X con los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno adecuado de un cristal, tienen interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, dando como resultado el fenómeno de difracción (Gontier, S., y col., 1996).

Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal a cualquier ángulo, una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto

acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz (Figura 7).

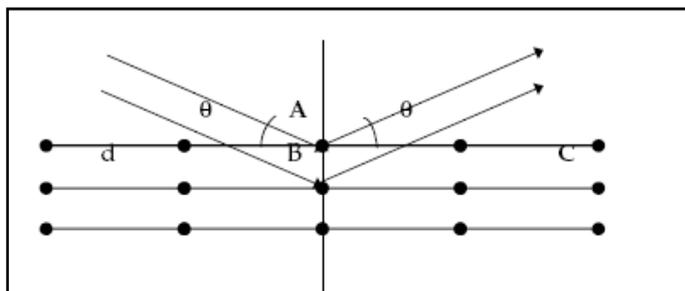


Figura 7. Condición de difracción de Bragg (Skoog, D., 2005).

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

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad [\text{Ec. 3}]$$

donde:

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

λ : es la longitud de onda incidente.

d : es la distancia interplanar.

θ : es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra (He, J., y col., 2001).

2.5.2. Espectroscopia de absorción infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF):

Los espectrómetros infrarrojos de transformada de Fourier, incluyen un ingenioso dispositivo llamado interferómetro de Michelson, para realizar medidas exactas de la longitud de onda y distancia de la radiación electromagnética (Skoog, 2004). La clave del funcionamiento del interferómetro es el divisor de rayos, que consiste por lo general de un espejo parcialmente plateado. El divisor de rayos permite que una fracción de la luz

que incide en él pase a través del espejo, y refleja la otra fracción (Skoog, 2004).

2.5.3. Análisis de área específica por el método de BET:

El método BET, permite determinar el área específica (m^2/g) de los catalizadores, por medio de un fenómeno de adsorción y desorción física. Existen muchos métodos reportados para la determinación del área específica, sin embargo, el modelo propuesto por Brunauer-Emmet-Teller (BET) es el más usado en la evaluación del área específica a partir de la isoterma de adsorción. Generalmente, se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal ($-195.8\text{ }^\circ\text{C}$) en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie (Satterfield, C., 1980).

Para poder determinar el área, es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa mono molecular. Solo algunas partes de la superficie, esto es, los centros activos, pueden ser efectivos para una quimisorción de una molécula, mientras que el nitrógeno puede ser físicamente adsorbido en una extensión superficial mucho mayor. Cuando el catalizador está dispersado en un portador de área considerable, es posible que sólo una parte del área del portador esté recubierta con átomos catalíticamente activos y esta área puede ser de varios átomos de profundidad (Satterfield, C., 1980).

Clásicamente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone dicha capa, y en

consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área específica de la muestra. Un aspecto deseable de esta técnica es que solo incluye mediciones fundamentales de fuerza y longitud (volumen). No hace falta calibración con la ayuda de patrones de referencia (Satterfield, C., 1980).

El método a utilizar se rige por la siguiente ecuación:

$$P / (V_a (P_o - P)) = 1 / (V_m C) + (C - 1) / (V_m C) * (P / P_o) \quad [\text{Ec. 4}]$$

donde:

P= presión (Torr)

P_o= presión de saturación del nitrógeno a condiciones experimentales (Torr).

V_a= volumen (ml) de gas necesario para formar una monocapa (temperatura y presión estándar).

C= constante relacionada con la energía de adsorción ($C = \exp. [(H_a - H_1) / RT]$).

CAPÍTULO III

3.1. Síntesis de la Fe-Hidroxiapatita (Fe-HAp):

En la Tabla 3, se especifica las características de los reactivos empleados para la síntesis de la Fe-HAp.

Tabla 3: Características de los reactivos empleados para la síntesis de la Fe-HAp.

Reactivos	Marca	Pureza (%)
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Fisher Scientific	98,6
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de Haën	99,0
$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fisher Scientific	99,0
NH_3	Riedel-de Haën	25,0

Se prepararon dos tipos de disoluciones: disolución A que es fosfato de amonio al 0,06 M y disolución B que es una mezcla de ambos cationes presentes en la HAp en distintas cantidades porcentuales en masa de acetato de calcio y sal de Morh con una concentración final de 0,1 M. En la Tabla 4 se especifican los porcentajes en masa de cada catión.

Tabla 4: Porcentaje en masa de los cationes Ca y Fe en la HAp a sintetizar.

Reactivo	Cación	Porcentaje en masa (% m/m)					Concentración final (M)
		100	96,75	92,5	89,3	85,00	
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ca (II)	100	96,75	92,5	89,3	85,00	0,1
$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fe (II)	0,00	3,25	7,50	10,75	15,00	

La técnica de síntesis de la Fe-HAp, se basó en el método de coprecipitación (Miyaji, F., 2004) a través del montaje presentado en la Figura 8.

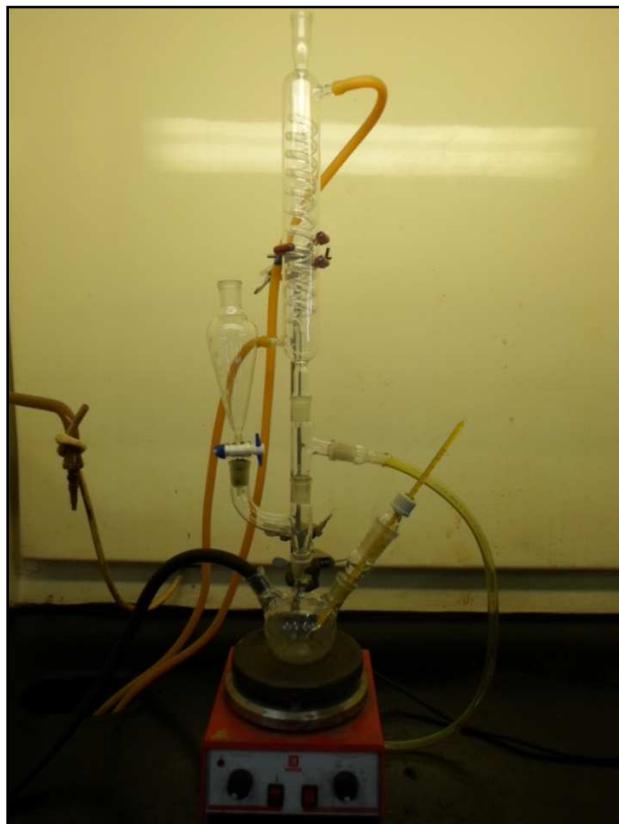


Figura 8. Montaje para la síntesis de Fe-HAp.

1. Se preparó el montaje utilizando un balón de tres bocas de 500 mL con un embudo de adición de 250 mL acoplado a un sistema de atmósfera inerte, para generar una corriente continua de nitrógeno como se muestra en la Figura 8.
2. Se llenó con (200 ± 1) mL de disolución B el embudo y (200 ± 1) mL de disolución A en el balón de tres bocas más un agitador magnético.
3. Se aseguraron todas las conexiones antes de abrir la válvula y se hizo pasar una corriente de nitrógeno al sistema.
4. Se agregó los (200 ± 1) mL de disolución B lentamente con agitación vigorosa sobre la disolución A.
5. Se ajustó el pH a 8 con una disolución de amoníaco NH_3 1M.

6. Se aseguraron todas las conexiones dejando el extremo abierto del reflujo antes de abrir la válvula y se hizo pasar una corriente de nitrógeno al sistema.
7. Se calentó la disolución por 5 horas a 90 °C con agitación, repitiendo cada 30 minutos el paso de la corriente de nitrógeno al sistema.
8. Transcurridas las 5 horas, se filtró la suspensión resultante por gravedad y se secó a 100 °C por 10 horas en una estufa.

3.2. Formación de los precursores catalíticos:

Para la formación de los precursores catalíticos, se trabajó con todas las Fe-HA sintetizadas, las cuales se calcinaron a 400 °C durante 2 horas.

Para la impregnación de los sólidos previamente se determinó el volumen de poro de la siguiente manera:

3.2.1. Determinación del volumen de poro:

1. Se pesó ($1,0000 \pm 0,0001$) g de sólido sintetizado previamente pulverizado con ayuda de un mortero.
2. Se colocó el sólido en una capsula de Petri procurando extender el mismo sobre toda la superficie.
3. Se llenó un cilindro graduado de ($10,0 \pm 0,01$) mL con agua destilada y con ayuda de una pipeta Pasteur se añadió el agua gota a gota en la capsula de Petri, que contenía el sólido hasta que este estuvo completamente húmedo y se registró el volumen gastado.
4. El valor obtenido correspondió al volumen de disolución necesario para impregnar el sólido, se repitió el procedimiento para cada uno de los sólidos sintetizados.
5. Se colocó las capsulas con los sólidos húmedos dentro de una estufa a 100 °C por 20 horas, para eliminar toda agua ocluida y así recuperar los sólidos.

3.2.2. Impregnación con las sales de Mo y Co:

1. En la preparación de los precursores catalíticos, se emplearon los siguientes reactivos de grado analítico: heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
2. Como soporte se utilizaron las Fe-HA previamente calcinadas a 400 °C por dos horas.
3. Se preparó una disolución de heptamolibdato de amonio (MoO_3 al 15% m/m) y una disolución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en una relación atómica 1:3 Mo:Co.
4. Se pesó $(1,0000 \pm 0,0001)$ g de soporte calcinado previamente pulverizado en una capsula de Petri y se extendió en toda la superficie.
5. Se llenó un cilindro graduado de $(10,0 \pm 0,1)$ mL con la disolución de molibdato de amonio y se adicionó el volumen calculado en el volumen de poro.
6. Se añadió la disolución gota a gota a cada solido.
7. Se secaron los sólidos por 20 horas en la estufa a 100 °C.
8. Se impregnó los solidos nuevamente pero con la disolución de Co utilizando el volumen de poro calculado anteriormente y se volvió a llevar a la estufa por 20 horas más a 100 °C.
9. Una vez realizadas las impregnaciones de los soportes de Fe-HAp con Mo y Co, se calcinaron los solidos a 400 °C durante 2 horas con el objetivo de formar los precursores.

3.3. Caracterización fisicoquímica:

3.3.1. Espectroscopia de absorción infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF):

Los análisis de IR-TF se realizaron en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Universidad de Carabobo. Las muestras se prepararon

homogenizando el sólido en bromuro de potasio (KBr), para formar una pastilla. Una vez obtenida la pastilla, la misma se colocó en un espectrofotómetro de infrarrojo Pelkin Elmer (410) con transformada de Fourier y se dejó correr de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.2. Difracción de rayos X:

Los análisis de DRX se realizaron en el Instituto de Investigaciones Científicas (IVIC). Para efectuar estudios analíticos de difracción de rayos X, la muestra se redujo a un polvo fino y homogéneo, para garantizar que el enorme número de pequeñas partículas cristalinas que integran la muestra, se orienten en todas las direcciones posibles. Cuando un haz de rayos X atraviesa el material, puede esperarse que un número importante de partículas se orienten de tal modo que cumplan con la condición de Bragg para la reflexión desde cualquier posible esparcimiento interplanar (Matjushin, M., 1995).

Para ello, se utilizó un difractómetro SIEMENS (D500S), operando en las siguientes condiciones:

- Radiación de Cobre: $\text{CuK}(\alpha)$, λ : 1.542 Å.
- mVoltaje: 30 Kv.
- Intensidad de corriente: 20mA.
- Velocidad de goniómetro: $2^\circ(2\theta/\text{min})$.

Los difractogramas se obtuvieron entre 5° y $80^\circ(2\theta)$.

3.3.3. Análisis de área específica (AE) por el método de BET:

Los análisis de AE se realizaron en el IVIC. A fin de evaluar el área específica de los sólidos obtenidos, se empleó un Equipo Beckman Coulter 3100, usando como método el de absorción por BET, en el cual se utilizó nitrógeno como gas absorbente. Para desalojar cualquier especie adsorbida en la superficie de los sólidos, las muestras fueron sometidas a un

calentamiento de 250°C por hora y media, bajo flujo de nitrógeno gaseoso (30mL/min).

3.4. Pruebas catalíticas con la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno:

El procedimiento se llevó a cabo en tres pasos: activación de los precursores catalíticos, reacción de HDS de tiofeno y por último análisis cromatográfico de los productos. Los equipos utilizados para la reacción HDS se llevaron a cabo en la Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición de la Universidad de Carabobo. La Figura 9 muestra el diagrama del reactor que se empleó para realizar la reacción de activación de los precursores y HDS del tiofeno.

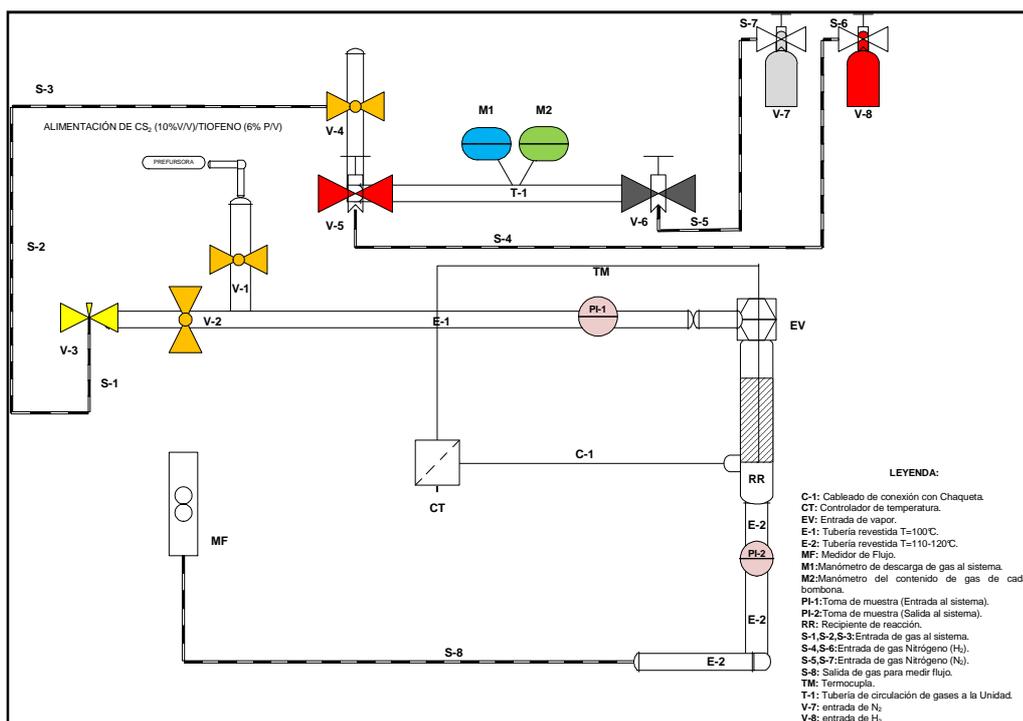


Figura 9. Diagrama del equipo empleado en la hidrodesulfuración de tiofeno (Álvarez, R., 2015).

3.4.1. Activación de los precursores catalíticos

Los catalizadores en forma oxídica no presentan actividad alguna en las reacciones de HDT, para ello fue necesario activar los mismos. La activación de los precursores catalíticos, se efectuó in situ utilizando un reactor dinámico de lecho fijo como se mostró en la Figura 9.

La activación se realizó empleando una disolución de disulfuro de carbono (CS_2) como agente sulfurante, disuelto en n-heptano al 10% v/v en presencia de hidrógeno (H_2). Las condiciones de sulfuración se describe en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones para la activación del precursor catalítico.

Parámetro	Valores
Temperatura	400°C
Presión	1 atm
Masa de catalizador	200 mg
Mezcla de sulfuración	10 % v/v de CS_2 en C_7H_{16}
Flujo de H_2	100 mL/h
Flujo de carga	10 mL/h

1. Se pesó 200,0 mg del precursor catalítico y fue llevado al reactor de vidrio Pyrex provisto de una placa porosa, sobre la cual se sostuvo el lecho catalítico previamente preparado con una cama lana de vidrio.
2. Una vez preparado el reactor, se llevó al sistema y se hizo pasar una corriente de nitrógeno (N_2) con el propósito de verificar fugas en las conexiones utilizando una disolución jabonosa.
3. Se realizó un precalentamiento a 150 °C para eliminar las impurezas y humedad en el sistema, alcanzada la temperatura cambiar el flujo de N_2 por H_2 .
4. Se calentó progresivamente de 50 en 50 °C hasta alcanzar los 400 °C.

5. Se fijó el flujo de H₂ a 100 mL/h con ayuda de un medidor de flujo y un cronometro.
6. Se preparó la inyectora con la disolución de CS₂ al 10% v/v en n-heptano y se montó en la prefusora automática. Se fijó la velocidad de inyección a 10 mL/h.
7. Se hizo pasar la solución de CS₂ por 2 horas para completar el proceso de sulfuración de los precursores catalíticos.

3.4.2. Reacción de HDS de tiofeno:

Una vez realizada la sulfuración de los precursores catalíticos, la reacción de HDS se llevó a cabo según lo reportado en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones de reacción para la HDS de tiofeno.

Parámetro	Valores
Temperatura	325°C
Presión	1 atm
Mezcla de sulfuración	6 % m/m de tiofeno en C ₇ H ₁₆
Flujo de H ₂	1 mL/h
Flujo de carga	0,5mL/h

1. Se disminuyó la temperatura del sistema a 325 °C mediante el controlador de temperatura y se fijó un flujo de hidrógeno en 0,25 mL/s utilizando el medidor de flujo al final de la línea.
2. Se preparó una disolución de tiofeno en n-heptano al 10% m/m y se llenó la inyectora de la prefusora automática. Se fijó la velocidad de inyección a 0,5 mL/h.
3. Se fijó un flujo de H₂ a 1 mL/h con ayuda de un medidor de flujo y un cronómetro.

4. Se hizo pasar la corriente de disolución de tiofeno al sistema. A partir de este momento se esperó 15 minutos para estabilizar el sistema y se procedió a tomar las primeras muestras.
5. Se tomó una primera muestra con ayuda de una jeringa de 3 mL de capacidad en la alimentación del reactor y trascurrida la corrida en el cromatógrafo, se comenzó a tomar las muestras a la salida del reactor.
6. Se repitió este procedimiento cada 7 minutos, tomando las muestras a la salida del reactor hasta que la conversión se mantuvo constante por las menos 2 horas de reacción.

3.4.3. Análisis cromatográfico:

Para el análisis de los productos de reacción, se empleó un cromatógrafo de gases modelo Varian 3800 (AutoSystem XL) con detector de ionización a la llama (CG-FID) y una columna capilar, utilizando nitrógeno como gas de arrastre. El detector FID estuvo conectado a un integrador que permite determinar el área y tiempo de retención de los picos en el cromatograma.

En la Tabla 7, se muestran las condiciones experimentales para el análisis cromatográfico, las cuales fueron establecidas según investigaciones previas. (Linares, C., 2005).

Tabla 7. Condiciones experimentales para el análisis cromatográfico.

Parámetro	Valores
Temperatura de la columna	200°C
Temperatura del inyector	200°C
Temperatura del detector	250°C
Presión	10 Psi
Velocidad lineal	30 cm/seg
Tiempo de análisis	7 min

Flujo de columna	1,1 mL/min
Flujo total	93,9 mL/min
Gas de arrastre	Nitrógeno (N ₂)
Combustible/ oxidante	Hidrogeno-aire

El cálculo de la conversión se realizó en base a la disminución del área del pico del tiofeno, el cual aparece en un tiempo de retención cercano a los 2.6 minutos, el pico de área considerablemente grande que se ubica alrededor de los 3,2 minutos corresponde al n-heptano y los demás picos de menor tamaño corresponden a productos de la reacción no identificados, tal como se muestra en la Figura 10.

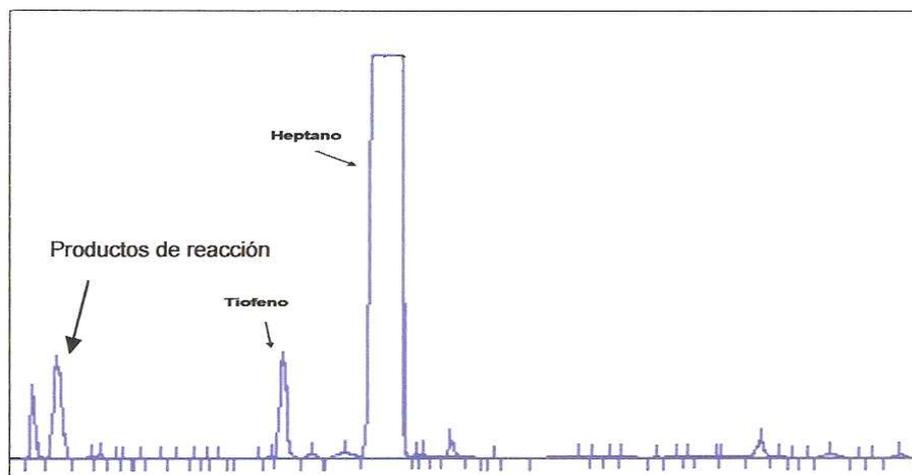


Figura 10. Cromatograma típico de los productos de reacción de la HDS (Garcia, S., 2010).

Para el cálculo de la conversión de tiofeno total, convertido por los catalizadores en la reacción de HDS de tiofeno se utilizó la ecuación 5:

$$\% \text{Conversión} = \frac{(C_o - C_i) * 100}{C_o} \quad [\text{Ec. 5}]$$

donde:

C_o: Concentración de tiofeno inicial (fracción de área inicial de tiofeno sin reaccionar).

C_i : Concentración de tiofeno a un tiempo t (fracción de área de tiofeno a un tiempo t).

CAPITULO IV

4.1. Presentación y Análisis de los Resultados:

A continuación se presentan los resultados obtenidos de los diferentes tipos de análisis realizados a los soportes y precursores catalíticos:

4.1.1. Caracterización de los soportes y precursores catalíticos:

4.1.1.1. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF):

En los análisis de espectroscopia infrarrojo se observaron en los espectros, las bandas características de las Hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) sinterizadas con relaciones molares de hierro (0,00%; 3,25%; 7,50%; 10,75% y 15,00%) como se muestran en la Figura 11.

Observando los espectros obtenidos, se puede apreciar que se obtuvieron los picos representativos de las HAp con diferentes cantidades porcentuales de Fe (II). Así mismo, la evolución de las HAp desde la cantidad más baja 0,00% hasta la más alta 15,00% indica, como sugiere Salviulo (2007), disminución de cristalinidad de los soportes por el ensanchamiento de las bandas representativas.

Las bandas alrededor de los 472, 1033 y 1100 cm^{-1} observadas en todos los espectros se pueden asignar a los cambios en las distancias de enlace (alargamiento) y al cambio en el ángulo de enlace (flexión) de los grupos PO_4^{3-} siendo las bandas alrededor de los 1000 y 1100 cm^{-1} más intensas. Tal como está reportado por Salviulo(2007) el anión PO_4^{2-} de la estructura de la HAp exhibe cuatro modos de vibraciones denominadas ν_1 , ν_2 , ν_3 y ν_4 . La vibración ν_1 es localizada a 962 cm^{-1} . La banda ν_2 es encontrada entre 472 y 430 cm^{-1} . Por otra parte, bandas intensas en 1033 y 1100 cm^{-1} corresponden al modo de vibración ν_3 . Mientras que el modo ν_4 está muy bien definido y se corresponde con las bandas observadas en 563 y 601 cm^{-1} .

En todos los soportes se muestran bandas anchas alrededor de los 3000 y 3600 cm^{-1} ; correspondientes a los grupos OH^- , los cuales a ensancharse a medida que aumenta la concentración de Fe (II) en la HAp. Una banda estrecha que alcanza un máximo de 3445 cm^{-1} y 1637 cm^{-1} , se atribuyen a la vibración de alargamiento del grupo OH^- de la HAp según Wakamura (2000).

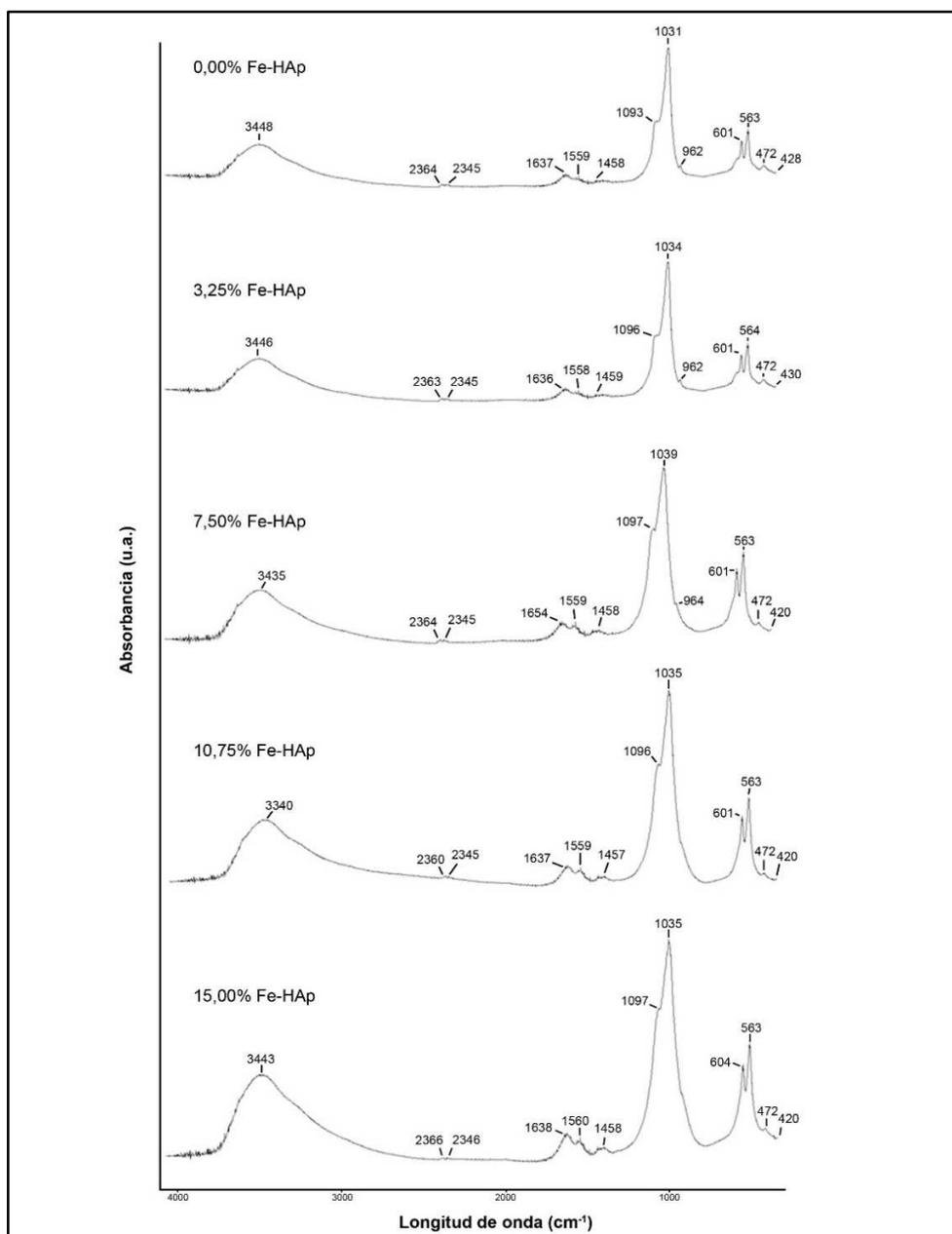


Figura 11. Infrarrojos correspondientes a las HAp sintetizadas con relaciones molares de de Fe (II) entre 0,00% y 15,00%.

Tal como lo plantea Koutsopoulos (2002), el espectro de una HAp sintética típica, puede presentar, además de las bandas anteriormente indicadas, bandas en: 870, 1415, 1460 y 1550 cm^{-1} , si la muestra contiene

grupos CO_3^{2-} y HPO_4^{2-} , y en algunos casos puede presentar dos bandas, una ancha a 3434 cm^{-1} y otra a 1639 cm^{-1} , si hay H_2O adsorbida sobre la HAp.

Miyaji(2004) sostiene que la apatita deficiente en Ca formada por el método de coprecipitación incorpora iones CO_3^{2-} y HPO_4^{2-} para así balancear las cargas.

Considerando el método de síntesis de las HAp estudiadas, es posible hallar H_2O adsorbida y grupos CO_3^{2-} en las estructuras, ya que su obtención fue en fase acuosa y a temperatura ambiente, lo cual se ve favorecido por el tamaño de sus partículas. Cuando las muestras fueron secadas a 100°C , es probable que quedaran moléculas de H_2O adsorbidas por fisisorción o quimisorción. Además, durante la síntesis en fase acuosa, el CO_2 atmosférico pudo ser adsorbido por la disolución alcalina y transformado en CO_3^{2-} , estando en contacto los iones en solución con el precipitado formado, lo que facilitaría su adsorción en los sólidos. La presencia de iones CO_3^{2-} , se evidencia en el espectro de las HAp sintetizadas (Martíns y col. (2008)), y también ha sido indicada por Markovic y col. (2004), quienes han señalado que los iones CO_3^{2-} son una impureza común en la HAp sintéticas.

4.1.1.2. Difracción de rayos X:

Las Figuras 12 y 13 corresponden a los difractogramas obtenidos por DRX de los soportes catalíticos de HAP sintetizados con cantidades variables de Fe (II) y los precursores catalíticos. Para identificar las fases se empleó la base de datos PDF-2 del International Centre of Diffraction Data (ICDD).

En la Figura 12 se puede observar que el pico principal y con la mayor intensidad de la HAp se encuentra a $2\theta=31,70^\circ$, correspondiente al plano (211), acompañado por tres picos cercanos: $2\theta=32,20^\circ$, correspondiente al plano (112), de menor intensidad del anterior; $2\theta=32,90^\circ$, correspondiente al plano (300) de casi igual intensidad al anterior y un pico a $2\theta=34,22^\circ$, más pequeño de los tres anteriores, correspondiente al plano (202). Esta serie de

cuatro picos, con sus intensidades relativas, son característicos de la HAp al igual que los picos de menor intensidad, que también están presentes correspondientes al PDF: 09-0432.

En todos los difractogramas de la Figura 12, se puede evidenciar la presencia de estos picos los cuales a medida que aumenta la concentración de Fe (II), se van ensanchando y disminuyendo de intensidad.

De acuerdo a Markovic y col. (2004), la teoría de la difracción predice que los picos en los difractogramas de una sustancia patrón en polvo serán muy agudos para materiales cristalinos constituidos por cristalitos suficientemente largos y libres de deformaciones, siendo el ancho de los picos inversamente proporcional al tamaño y la perfección de la red cristalina. El término "cristalinidad" se usa comúnmente para representar el tamaño del cristalito y la perfección del retículo.

Observando los distintos difractogramas de la Figura 12 se puede apreciar que para 0,00% Fe-HAp, se distinguen los picos característicos de la HAp, a medida que aumenta la concentración de Fe (II) los picos se van ensanchando y solapando en un solo pico lo que indica formación de cristales pequeños por la incorporación de Fe (II) dentro de la estructura cristalina de apatita, esto produce a su vez disminución del tamaño de los cristalitos, el pequeño tamaño de partículas de la HAp produce mayor dispersión de energía difractada, lo cual se traduce en ensanchamiento de los picos de su difractograma.

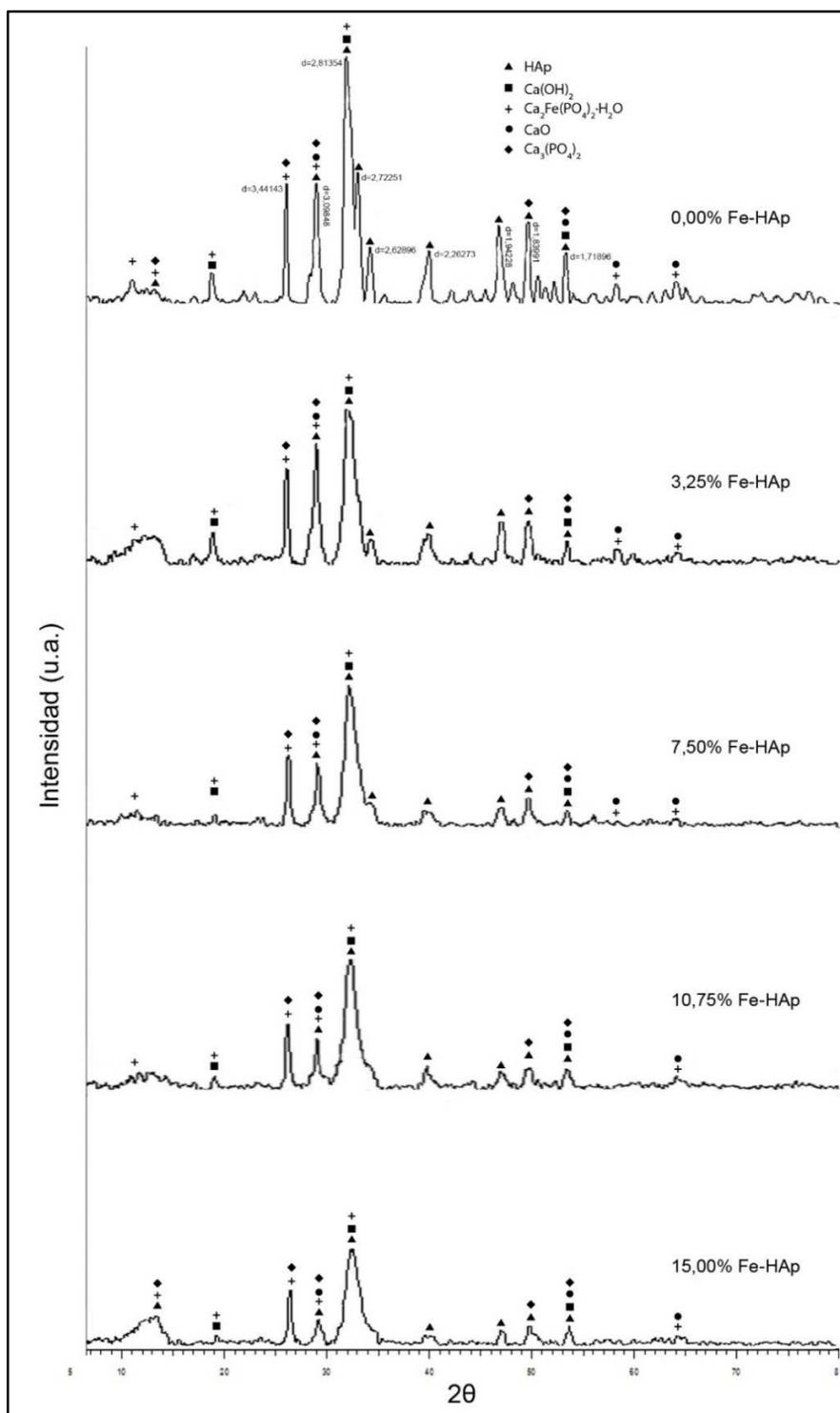


Figura 12. Difractogramas correspondientes a las HAp sintetizadas con relaciones molares de Fe (II) entre 0,00% y 15,00%.

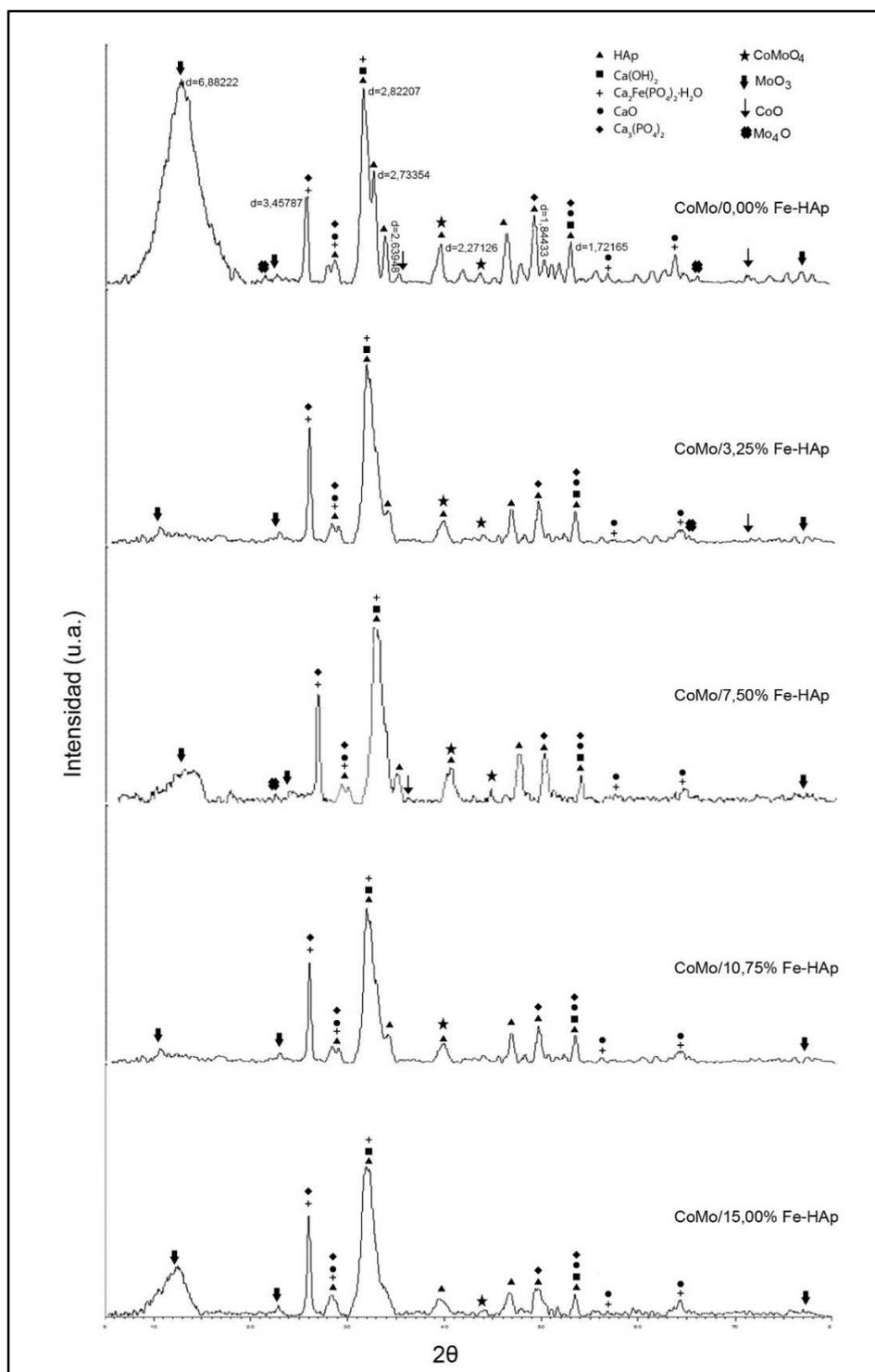


Figura 13. Difractogramas correspondientes a los precursores catalíticos sintetizados.

El análisis cualitativo de las fases presentes en las HAp, se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre of Diffraction Data (ICDD), encontrándose la presencia de otras fases como Limo (CaO), Whitlockita ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y Xanthoxenita ($\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$); las cuales pudieron generarse como subproductos de la reacción de coprecipitación de la HAp.

Para los soportes catalíticos sintetizados impregnados con los precursores catalíticos Co y Mo, se puede observar en la Figura 13, que aún se mantienen los picos característicos de la HAp. Sin embargo, algunos picos desaparecen, otros se solapan y ensanchan a medida que aumenta la concentración de Fe por efecto de la pérdida de cristalinidad atribuida esta vez por lo incorporación de los óxidos metálicos de Co y Mo, quienes modifican la estructura de la HAp. La formación de las fases de óxidos metálicos de Co y Mo se observaron en la Figura 13 como: CoMoO_4 , MoO_3 , CoO y Mo_4O .

Un hecho notable en la Figura 13 exactamente con el precursor catalítico CoMo/0,00% Fe-HAp, es la presencia de un pico con bastante intensidad y ancho en $2\theta=12^\circ$ que se debe al soporte plástico usado para el análisis de DRX. Este mismo pico se observa en las otras estructuras pero con menor intensidad en la Figura 13 a medida que aumenta la concentración de Fe (II) en la HAp.

4.1.1.3. Área específica por método BET:

En la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos de área específica obtenidos por el método BET para las HAp sintetizadas con relaciones molares de Fe (II). Se realizaron análisis antes y después de impregnar con los precursores catalíticos CoMo.

Tabla 8: Área específica BET de Fe-HAp antes y después de impregnar con CoMo.

Sólidos	Área específica BET (m ² /g)	
	Antes de impregnar	Después de impregnar con CoMo
0,00% Fe	118	11
3,25% Fe	113	14
7,50 % Fe	87	6
10,25 % Fe	72	5
15,00% Fe	46	5

Observando las áreas específicas de las HAp, sin impregnar se evidencia una disminución a medida que aumenta la relación del metal, lo que sugiere pérdida de la cristalinidad respaldado por los resultados obtenidos de IR-TFy DRX debido a un colapso de la estructura apatítica. En la Figura 11 se observa como las bandas identificadas para los grupos OH⁻ y PO₄²⁻ de la HAp se hacen más anchas a medida que la concentración de Fe (II) incorporado en la estructura va aumentando indicando pérdida de cristalinidad. En la Figura 12 los difractogramas muestran como los picos característicos de las fases HAp disminuyen de intensidad a medida que aumenta la concentración de Fe (II) dentro de la estructura apatita como resultado del reordenamiento estructural de la HAp y estos a su vez se van ensanchando. Ambos resultados de los análisis de FITR y DRX, sugieren disminución del tamaño del cristalito.

En comparación con los sólidos impregnados por los precursores catalíticos, se observa una disminución considerable del área específica probablemente se deba al taponamiento de los poros por parte de los óxidos metálicos impregnados en la superficie de estos sólidos a la

presencia de cobalto y molibdeno en la estructura catalítica (Figueredo, E., 2012).

4.2.1. Pruebas catalíticas con la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno:

Para las pruebas catalíticas se utilizaron los precursores catalíticos sintetizados con cantidades variables de hierro (II) en % molar desde 0,00 hasta 15,00%.

El procedimiento se llevó a cabo en tres pasos: la activación de los precursores catalíticos, la reacción de HDS del tiofeno y el análisis cromatográficos de los productos.

Para la activación se empleó disulfuro de carbono (CS_2) como agente sulfurante en presencia de hidrógeno (H_2); la cual fue generada in situ en un reactor dinámico de lecho fijo mostrado en la Figura 9.

Una vez realizada la sulfuración de los precursores catalíticos se procedió de llevar la reacción de HDS del tiofeno, para ello se hizo pasar tiofeno al reactor con una corriente de H_2 , se estabilizó el sistema transcurridos 15 min de reacción y se procedió a tomar muestras en la salida del reactor durante 4 horas de reacción.

El cálculo de la conversión se realizó en base a la disminución del área del pico del tiofeno, el cual aparece en un tiempo de retención cercano a los 2.6 minutos. Con los datos obtenidos se calculó la conversión total de tiofeno y se graficó en función del tiempo.

En la Figura 14 se puede observar las distintas conversiones totales de tiofeno en la reacción de HDS obtenidas para los precursores catalíticos CoMo soportados en las HAp sintetizadas con cantidades variables de hierro en % molar desde 0,00 hasta 15,00%, los cuales fueron estudiados bajo las mismas condiciones de temperatura y flujo de H_2 . Para los precursores catalizadores CoMo/3,15% Fe-HAp, CoMo/7,50% Fe-HAp, CoMo/15,00% Fe-

HAp y Alumina Comercial se realizo el análisis por duplicado para obtener los mejores resultados. ya se observo conversiones de tiofeno a lo largo de la reacción muy distintos unos de otros posiblemente a factores ambientales que no se podían controlar (Ver Apendice B). Los resultados obtenidos fueron comparados con la conversión total de tiofeno para un catalizador comercial soportado en alúmina.

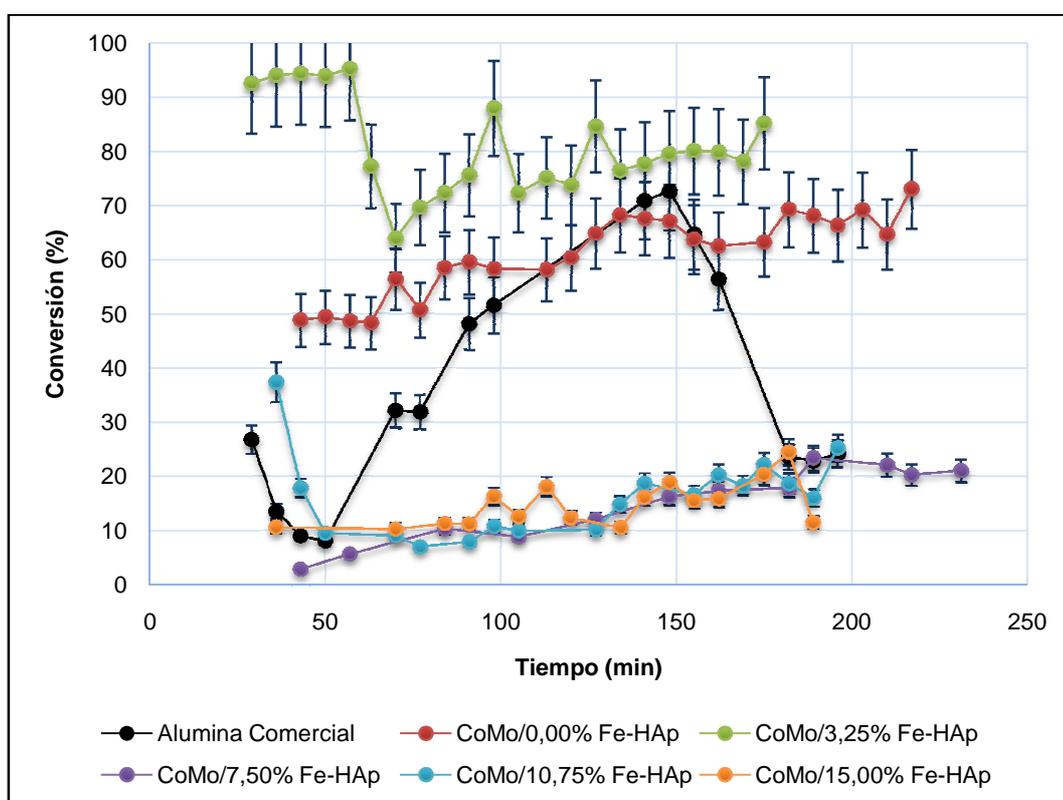


Figura 14. Conversión de tiofeno con respecto al tiempo de los precursores catalíticos CoMo/Fe-HAp sintetizados y Alúmina comercial.

Para el precursor catalítico CoMo soportado en HAp con 0,00% de Fe (II), se observa una conversión inicial de tiofeno alrededor del 50%, aumentando hasta alcanzar lo que parece un estado estacionario

transcurridos 150 min de reacción, obteniendo una conversión máxima de 72%.

En el caso del precursor catalítico CoMo soportado en HAp con 3,25% de Fe (II) se observa una conversión inicial de tiofeno por encima del 90%, transcurridos los primeros 50 min, la conversión disminuye lo que implica una desactivación del catalizador producto de la falta de disponibilidad de sitios activos ya que luego de 100 min se observa una reactivación del catalizador hasta alcanzar un régimen estacionario con una conversión máxima de tiofeno de 85%. Sabiendo que dicha activación es producto de la generación de H₂S en el medio durante el tiempo de reacción, lo cual permite una reactivación del mismo y así la existencia de posibles sitios activos donde reaccionar.

Comparando ambos catalizadores se puede evidenciar que la incorporación de hierro en la estructura de la HAp aumenta la conversión catalítica de tiofeno lo que comprueba que el Fe (II) actúa como un promotor para el Mo en las reacciones de HDS; además que también está siendo promovido por los átomos de Co.

Existe un modelo ampliamente aceptado en la literatura, que describe la fase activa del catalizador de Mo promovida con Co o Ni, el llamado nanoclúster tipo Co-Mo-S o Ni-Mo-S (Topsøe y col., 1996). Mediante espectroscopia Mössbauer, se ha encontrado evidencia de una fase activa análoga con hierro, FeMoS (Topsøe y col., 1996), haciéndolo interesante como componente catalítico. Sin embargo, los átomos de Fe (II) están incorporados dentro de la estructura de la HAp, por lo que se podría especular que la promoción se deba a un efecto inductivo.

Estudios han demostrado como el hierro aumenta notoriamente la actividad catalítica sobre el MoS₂, cuando se usa carbón activado como soporte (Ramselaar y col., 1989) y en hidroxapatitas (Siveira, 2011) donde se observó que el hierro aumenta la actividad catalítica del Mo con

conversiones por encima del 70% cuando se incorpora Fe (II) hasta 1,00% de solubilidad del metal.

Siguiendo el mismo orden para el precursor catalítico CoMo soportado en HAP con 7,50% de Fe (II), se observa que al inicio de la reacción la conversión total de tiofeno es muy baja con un 5% de conversión, que va en aumento hasta alcanzar una conversión de 20%.

En la Figura 14 se observa la conversión del tiofeno para el catalizador CoMo soportado en HAp con 10,75% de Fe (II), al inicio de la reacción se obtiene una conversión de 38% que disminuye hasta alcanzar un mínimo a los 75 min, gradualmente aumenta sin alcanzar un estado estacionario. Al igual que el catalizador CoMo soportado en HAp con 7,50 % de Fe (II) la conversión de tiofeno fue muy baja comparada con la observada con los primeros catalizadores posiblemente a la pérdida de cristalinidad.

Como último caso se encontró las conversiones observadas para el catalizador CoMo soportado en HAp con 15,00% de Fe (II), donde se puede observar que la conversión inicial fue de 10%, y no alcanzó un estado estacionario a lo largo de la reacción con un comportamiento inestable, siendo este último catalizador uno de los menos activos en la reacciones de HDS de tiofeno.

Al comparar todos los catalizadores con los resultados obtenidos de conversión del catalizador comercial, se puede observar una conversión máxima de un 70% con una activación gradual con el tiempo hasta el máximo a los 150 min para luego desactivarse posiblemente a la falta de disponibilidad de sitios activos a causa de envenenamiento por coque.

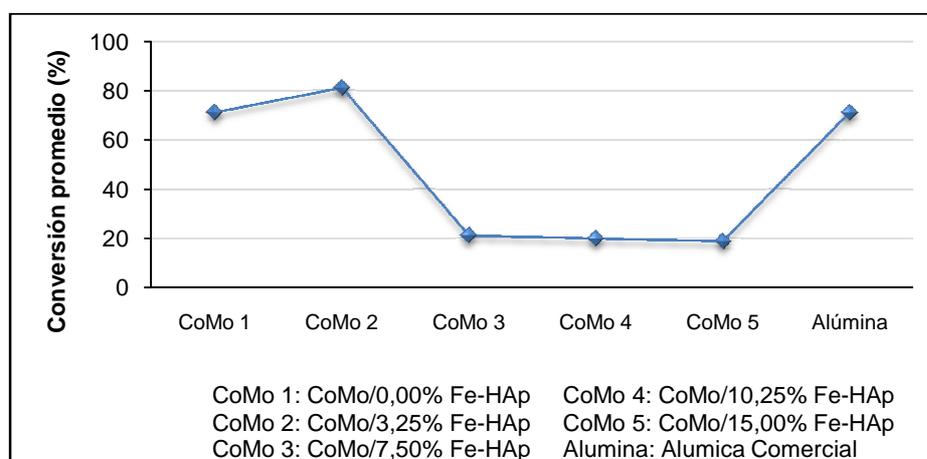


Figura 15. Conversión promedio de tiofeno en las reacciones de HDS de los distintos catalizadores CoMo/Fe-HAp sintetizados y alúmina comercial.

Para estudiar el comportamiento de todos los precursores catalíticos se calculó la conversión promedio de los tres últimos puntos de cada gráfico para cada precursor catalítico. En la Figura 15 se puede observar que el catalizador más activo de todos demostró ser el soportado en HAp con una incorporación de Fe (II) hasta 3,25% molar con una conversión promedio de 81%. Para los otros catalizadores se obtuvieron conversiones promedios de 71%, 21%, 20%, 19% y 71%; respectivamente para CoMo/0,00% Fe-HAp, CoMo/7,50% Fe-HAp, CoMo /10,75% Fe-HAp, CoMo/15,00% Fe-HAp y alúmina comercial.

Analizando las propiedades catalíticas de este catalizador, se observa que el área específica era mayor con respecto a los otros, lo que aseguró una dispersión amplia de los precursores catalíticos activos.

El Fe (II) ayudó a mejorar las propiedades catalíticas del soporte de HAp donde los estudios de los espectros de FTIR y los difractogramas de DRX demostraron que a pesar que la incorporación de Fe (II) deforma la estructura y hace que la HAp pierda cristalinidad; hasta concentraciones de 3,25% molar de Fe (II) muchas de las propiedades se conservan posiblemente a que la estructura apatita no ha colapsado como se observó

en la Figura 12 y 13 donde los picos de las fases HAp aún se observan con claridad.

Con esta investigación se ha demostrado que el Fe (II) al ser combinados con la HAp, influye sobre las propiedades catalíticas de los sistemas CoMo/HAp, aumentando la actividad catalítica de HDS de la fase activa de MS_2 .

El creciente interés en el estudio de HAp como soporte catalítico se basa en la disponibilidad y el requerimiento de fosfato de calcio presente en la estructura, ya que ayuda a la formación de fosfuros de metales de transición los cuales ayudan a mejorar el rendimiento catalítico.

CONCLUSIONES

Los espectros obtenidos por IR-TF demostraron que se obtuvieron las bandas características de la HAp así como la presencia de impurezas como CO_3^{2-} y H_2O ocluida en la estructura.

Se observaron las bandas características para los grupos OH^- y PO_4^{2-} en los espectros obtenidos por IR-TF.

Los difractogramas obtenidos por DRX mostraron cuatro picos característicos de la HAp y la presencia de otras fases.

Se observó en los estudios de DRX que a medida que aumenta la concentración de Fe (II) la cristalinidad de los sólidos HAp disminuye.

El área específica de los sólidos de HAp disminuye debido a dos factores: aumento de la concentración de Fe (II) y después de ser impregnado con los óxidos metálicos de Co y Mo.

Los catalizadores CoMo soportados en HAp con cantidades de Fe (II) 0,00% y 3,25% molar mostraron mayor actividad catalítica con conversiones promedios de 71% y 81%, respectivamente.

Los catalizadores CoMo soportados en HAp con cantidades de Fe (II) 7,50%, 10,75% y 15,00% molar mostraron menor actividad catalítica con conversiones promedios de 21%, 20% y 19%; respectivamente.

El precursor catalítico CoMo/3,25% Fe-HAp mostró mayor conversión de tiofeno comparándolo con los otrosprecursores sintetizados y la alúmina comercial.

La incorporación de Fe (II) a la estructura HAp ayuda a mejorar las propiedades catalíticas del soporte hasta una concentración de 3,25% molar en las reacciones de HDS de tiofeno.

RECOMENDACIONES

Realizar espectroscopia de Mössbauer para determinar la cantidad de Fe (II) que ha sido incorporado en la estructura cristalina de la HAp.

Analizar las HAp sintetizadas mediante microscopía electrónica de barrido o transmisión y así ampliar la caracterización de la estructura de los sólidos.

Estudiar las propiedades catalíticas del precursor catalítico CoMo/3,25% Fe-HAp en reacciones de hidrodesulfuración de benzotiofenos y dibenzotiofenos.

BIBLIOGRAFÍA

Alarcón, W. y Díaz, M. A. (1997). **Preparación y caracterización de catalizadores bifuncionales de Pt/(Al₂O₃ y HZSM-5) para la reacción de hidrogenación de benceno en fase líquida.** Trabajo Especial de Grado Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Álvarez, R. (2015) **Síntesis y caracterización de óxidos mixtos Zn-Al como soporte en la formulación de catalizadores en hidrotratamiento.** Trabajo Doctoral. Universidad de Carabobo, Bárbula, Venezuela.

Araque, E. (2008). **Propiedades catalíticas de nanopartículas mono, bi y trimetálicas en reacciones de conversión de dibenzotiofeno.** Trabajo especial de grado Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

Balbosa, A.; Vega, A.; Amador, E. (2014) **Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: Base para el mejoramiento de combustible. Una revisión.** Universidad de Cartagena, Colombia.

Bartsch, R.; Tanjelian, C. (1977). **Hydrodesulfurization: II. Hydrogenolysis of benzothiophene and dibenzothiophene over prerduced $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts.** Journal of Catalysis, Volumen 50, p. 35-42.

Bond, G. C. (1987). **Heterogeneous catalysis: principles and applications**, 2da Edición, Editorial Clarendon Press, Oxford, Inglaterra.

Corma, A. y Kumar, D.(1998). **Materiales mesoporosos en catálisis.** Simposio Iberoamericano de Catálisis, Cartagena de Indias, Colombia.

De Suosa, C. (1998). **Comportamiento de catalizadores a base de molibdeno y bipromovidos (Fe, Ni) soportados sobre sólidos mesoporosos en reacciones de hidrotratamiento.** Trabajo Especial de Grado Universidad de Carabobo, Bárbula, Venezuela.

Devanneaux, J. y Maurin, J., (1983). **Hydrogenation and hydrogenolysis of thiophenic compounds.** Journal of Catalyst, volumen 80, p. 235-498.

Diez, R. P. y Jubert, A. H. (1993). **A molecular orbital picture of thiophene hydrodesulfurization Part 2. Thiophene adsorption.** Journal of Molecular Catalyst, volumen 83, tomo 2, p. 219-235.

Dorozhkin S. V. (1997). **Surface reactions of Apatite Dissolution.** Journal of Colloid and Interface Science, Volumen 191, p. 489-497.

Droguett, S. (1983). **Elementos de catálisis heterogénea**. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, Estados Unidos.

Engin, N. y Tas, A. (2000). **Preparation of porous $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bioceramics**. Journal American Ceramic Society, Volumen 83, Tomo 7, p. 1581-84.

Fernández, F. (2001). **Estudio de la Influencia de las condiciones de preparación de catalizadores de Ru/Zeolita-y y Ru/ Al_2O_3 en reacciones de hidrotratamiento**. Trabajo Especial de Grado Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Figueredo, E.; Linares, C.; Ocanto, F. (2012). **Síntesis y caracterización de catalizadores NiMO/Zn-Hidroxiapatita y su uso en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno**. Revista Ingeniería UC, Volumen 19, p. 25-30.

Fuentes, S. y Díaz, G. (1998). **Catalizadores ¿La Piedra Filosofal del Siglo XX?**. Fondo Cultural Económico S.A., México.

Fowler, B.; Moreno, E. y Brown, W. (1966) **Infrared spectra of hydroxyapatite, octacalcium phosphate and pyrolysed octacalcium phosphate**. Arch. Oral Biology Pergamon Press. Volumen 11, p. 477-492.

Gates, B. y Col. (1979). **Química de procesos catalíticos**. Segunda Edición, Editorial Mc GrawHill. New York, Estados Unidos.

Garcia, C. (1998). **Composición, propiedades y aplicaciones de la porcelana de huesos**. Silicatos, Volumen 9, p. 17-22.

Garcia, G. (2010). **Comportamiento catalítico de catalizadores de hierro-molibdeno soportados sobre MMS y MCM-41, frente a reacciones de hidrot ratamiento**. Trabajo especial de grado Universidad de Carabobo, Bárbula, Venezuela.

Gonzalez, G.; Guerra, J.; Villalba, R. y Brito, J. (2010). **Synthesis and characterization of hidroxyapatite modified with transition metals**, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Miranda, Venezuela.

González, R.; Handal, E. y Fernández, J. (1993). **Cinética de la reacción de transformación hidrotérmica del coral a hidroxiapatita**. Química Nova, Volumen 16, p. 513-516.

Gontier, S. y Tuel, A. (1996). **Synthesis and characterization of Ti-containing mesoporous silicas**. Chemistry of Materials, Volumen 8, p. 114-122.

Hargraves, A. E. y Ross, J. H. (1979). **The mechanism of the hydrodesulfurization of thiophene over sulfided CoMo/Al₂O₃ catalysts**. Journal Catalyst, Volumen 56. Tomo 3, p. 363 – 376.

He, J.; Xu, W.; Evans, D.; Duan, X. y Li, C. (2001). **Role of pore size and surface properties of Ti-MCM-41 catalysts in the hydroxylation of aromatics in the liquid phase**. Microporous and Mesoporous Materials, Volumen 44, p. 581-586.

Kasuga T. y Abe Y. (1999). **Calcium phosphate invert glasses with soda and titania**, Journal Non-Crystalline Solids, Volumen 243, p. 70-74.

Kim, W. y Saito, F. (2001). **Sonochemical synthesis of hydroxyapatite from H_3PO_4 solution with $Ca(OH)_2$** . Ultrasonics Sonochemistry, Volumen 8, p. 85-88.

Koutsopoulos S. (2002). **Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods**. Journal of Biomedical Materials Research, Volumen 62, p. 600-612.

Krstić, V. (2002). **Catalizadores de Rh-soportado y su Aplicación en la Hidrogenación de Crotonaldehído**. Trabajo presentado para optar al grado de Doctora, Universidad de Cantabria, España.

Le Page, J. F. (1978). **Applied Heterogeneous Catalysis**, Primera Edición, Editorial Technip, París.

Lee, D.; Lee, I. y Park. J. (1996). **W-Incorporated $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ Hydrodesulfurization Catalyst: I. Catalytic Activities**. Journal of Catalysis, Volumen 159, p. 212-218.

Leonardo, Y. (2009). **Síntesis y caracterización de ultramarinos violeta modificados para su empleo en reacciones de hidrotratamiento**. Trabajo Especial de Grado Universidad de Carabobo, Bárbula, Venezuela.

Linares, C. (2002). **Síntesis y caracterización de tamices moleculares tipo MCM-41 modificados para su uso en reacciones de hidrotratamiento**, Trabajo doctoral, Universidad de Carabobo, Bárbula, Venezuela.

Londoño, M. y Col. (2006). **Características cristal químicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas**. Revista EIA, Número 5, p. 109-118.

Luis, M. (2002). **Preparación y caracterización de sulfuros mixtos de varios metales de transición basados en hierro para hidrotratamiento**, Trabajo doctoral, Universidad de Carabobo. Bárbula, Venezuela.

Markovic, M., Fowler, B., Tung, M. (2004). **Preparation and Comprehensive Characterization of Calcium Hydroxyapatite**. Journal of Research of the National Institute of Standard and Technology. 109, p.553-568.

Martins, M.; García, R.; Derenzo, S.; Giulietti, M.; Rodríguez, C. (2008). **Técnicas de obtención de Hidroxiapatita y otros fosfatos de calcio**. Recuperado de http://www.fq.uh.cu/dpto/qi/estadosolido/QES/laboratorios/web_labques_ha/documents.

Matjushin, M. (1995). **Síntesis y caracterización de la zeolita A**. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

McCarthy, K. F. y Schrader, G. L. (1987). **Deuterodesulfurization of thiophene: An investigation of the reaction mechanism**. Journal of Catalyst, Volumen 103, p. 261-269.

McCarty, K.F.; Anderegg, J.W.; Scharader, G.L. (1985) **Hydrodesulfurization catalysis by Chevrel phase compounds**. Journal of Catalysis, Volumen 93, p. 375-387.

Miyaji, F., y col. (2004). **Formación y estructura de hidroxiapatitas de calcio sustituidas con zinc**. Materials Research Bulletin, Volumen 40, p. 209-220.

Nag, N. K.; Sapre, A. V.; Broderick M. y Gates, B. C. (1979). **Hydrodesulfurization of polycyclic aromatics catalyzed by sulfided $\text{CoO-MO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$: The relative reactivities**. Journal of Catalyst, Volumen 57, p. 509 – 512.

Nakano, T.; Tokumura, A.; Umakoshi, Y.; Imazato, S.; Ehara, A. y Ebisu, S. (2001). **Control of hydroxyapatite crystallinity by mechanical grinding method**, Journal Materials Science: Materials in Medicine, Volumen 12, p. 703-706.

Nriaju J. y Moore P. (1984). **Phosphate Minerals**, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, Alemania.

Ohgaki, M.; Nakamura, S.; Okura, T. y Yamashita, K. (2000). **Enhanced mineralization on electrically polarized hydroxyapatite ceramics in culture medium**. Journal Ceramic Society Japan, Volumen 108, tomo 11, p. 1037-1040.

Pinzón, M.; Centeno, A. y Giraldo S. (2000). **Nuevos catalizadores para la eliminación profunda de fracciones del petróleo**, Centro de Investigaciones en Catálisis, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Ramselaar, W.; Crajé, M.; Gerkema, E.; De Beer, V.; Van Der Kraan, A. (1989). **Sulphidation of carbon-supported iron-molybdenum oxide catalysts**. Applied Catalysis, Volumen 54, p. 217-239.

Ramírez, P. (2009). **Estudio de Catalizadores NiMo Modificados con Fosforo Soportados sobre Silicatos y Aluminosilicatos del Tipo MMS Activos en Reacciones de Hidrodesulfuración**, Trabajo Especial de Grado, Universidad de Oriente, Sucre, Venezuela.

Rong, C. y Qin, X. (1992). **10th International Congress Catalysis.**, Elsevier, Amsterdam, Holanda.

Saih, Y. y Col. (2001). **Based CoMo sulphided catalysts supported on hydroxyapatite: Dimethyldisulphide (DMDS) hydrogenolysis**. Journal Catalysis Communications, Volumen 2, p. 81-87.

Salviulo, G. (2007). **Síntesis y caracterización estructural de hidroxiapatitas de calcio dopadas y sin dopar con Fe⁺³: papel del calcio y fosfato como precursores y de la ruta de síntesis**. Universidad de Padova y INSTM, Italia.

Satterfield, C. (1980). **Heterogeneous Catalysis in Practice**, Primera Edición, Editorial McGraw-Hill Book Company, New York, Estados Unidos.

Silvera, G. (2011). **Síntesis y caracterización de hidroxiapatita calcio (Ca) – Hierro (Fe) con aplicación en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno**. Trabajo especial de grado Universidad de Carabobo, Bárbula, Venezuela.

Skoog, D. (2005). **Fundamentos de Química Analítica**, Octava Edición, Editorial Thompson, México.

Smith, G. V.; Hincley, C. y Behbahany, F. (1973). **Catalytic exchange and hydrogenolysis of thiophenes and related heterocycles**. Journal of Catalyst, Volumen 30, p. 218-225.

TenHuisen, K. y Brown, P. (1999). **Phase evolution during the formation of tricalcium phosphate**. Journal of the American Ceramic Society, Volumen 82, Tomo 10, p. 2813-2818.

Villora, J. M.; Callejas P.; Barba, M. F. (2002). **Métodos de síntesis y comportamiento térmico del hidroxiapatito**. Instituto de Cerámica y Vidrio, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Volumen 41 Núm. 5, p 443-450.

Wakamura, M. (2000). **Surface structure and composition of calcium hydroxyapatites substituted with Al(III), La(III) and Fe(III) ions**, Colloids and Surfaces, Volumen 164, p. 297-305.

Weng, Wenjian; Shen, Ge.; Han, Gaorong. (2000), **Low temperature preparation of hydroxyapatite coatings on titanium alloy by a sol-gel route**. Journal Materials Science Letters. Volumen 19, p. 2187-2188.

APÉNDICE A

Cálculos

A.1- Cálculos para impregnar los catalizadores con:

- Gramos de Heptamolibdato de Amonio $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Para X gramos de soporte (X=1,5g)

$$15\% \text{ MO}_3 = 0,15 \times X = 0,225\text{g MoO}_3$$

$$0,225 \text{ g MoO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143,94 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{7 \text{ mol MoO}_3} \right) \times$$

$$\times \left(\frac{1235,86 \text{ g}}{1 \text{ mol Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{100}{99} \right) = 0,2788 \text{ g Sal de Mo}$$

Para 25 mL de disolución

$$\text{g Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \left(\frac{0,2788 \text{ g Sal de Mo}}{V_p} \right) 25 \text{ mL}$$

V_p: Volumen de poro (mL)

- Gramos de Nitrato de Cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$\text{Relacion atomia} = \left(\frac{\text{atomo promotor Co}}{\text{atomo de Mo}} \right) = \frac{1}{3}$$

$$\text{atomo promotor Co} = \frac{\text{atomo de Mo}}{3}$$

$$\text{mol atomos Mo} = 0,225 \text{ g MoO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143,94 \text{ g MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol MoO}_3} \right)$$

$$= 1,563 \times 10^{-3} \text{ mol atomo Mo}$$

$$1,563 \times 10^{-3} \text{ mol atomo Mo} \left(\frac{6,02 \times 10^{23} \text{ atomos Mo}}{1 \text{ mol atomo Mo}} \right) = 9,4102 \times 10^{20} \text{ atomos Mo}$$

$$\text{atomo promotor Co} = \frac{9,4102 \times 10^{20} \text{ atomos Mo}}{3} = 3,1367 \times 10^{20} \text{ atomos Co}$$

$$\text{mol Co} = 3,1367 \times 10^{20} \text{ atomos Co} \left(\frac{1 \text{ mol CoO}}{6,02 \times 10^{23} \text{ atomos Co}} \right)$$

$$= 5,2105 \times 10^{-4} \text{ mol CoO}$$

$$5,2105 \times 10^{-4} \text{ mol CoO} \left(\frac{1 \text{ mol Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CoO}} \right) \times$$

$$\times \left(\frac{291,03 \text{ g}}{1 \text{ mol Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{100}{98} \right) = 0,1516 \text{ g Sal de Co}$$

Para 25 mL de disolución:

$$\text{gCo(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \left(\frac{0,1516 \text{ g Sal de Co}}{V_p} \right) 25 \text{ mL}$$

A.2- Conversión de tiofeno:

$$\% \text{Conversión} = \frac{(C_0 - C_i) * 100}{C_0}$$

C_0 : Concentración de tiofeno inicial (fracción de área inicial de tiofeno sin reaccionar).

C_i : Concentración de tiofeno a un tiempo t (fracción de área de tiofeno a un tiempo t).

APÉNDICE B

Tablas

B.1- Cantidad de reactivos utilizados para preparar las Disoluciones B que contiene los cationes Ca y Fe.

% molar Fe	% molar Ca	V _{disolución} ±0,1 mL	Concentración ±0,1 M	(NH ₄) ₂ [Fe(SO ₄) ₂]·6H ₂ O (m±0,0001)g	Ca(CH ₃ COO) ₂ ·6H ₂ O (m±0,0001)g
0,00	100,00	200,0	0,1	0,0000	4,4661

3,25	96,75			0,3326	4,3026
7,50	92,50			0,7425	4,1313
10,75	89,25			1,0652	3,9805
15,00	85,00			1,5244	3,7879

B.2- Volumen de poro obtenidos para los sólidos sintetizados y los volúmenes gastados de disolución de Mo y Co.

% molar Fe	masa Fe-HAp ±0,0001g	V _{poro} ±0,1mL	V _{poro para 1,5g} ±0,1mL	V _{gastado Mo} ±0,1mL	V _{gastado Co} ±0,1mL
0,00	1,0041	1,3	2,0	1,4	1,6
3,25	1,0028	3,3	5,0	4,7	4,4
7,50	1,0134	2,1	3,2	2,2	2,3
10,75	1,0029	2,0	3,0	2,6	2,5
15,00	1,0127	1,7	2,6	2,2	2,3

Nota: Para determinar el V_{poro} se utilizó 1 g de soporte. Para la impregnación de los precursores se utilizaros 1,5 g de soporte

B.3- Conversión total de tiofeno en la reacción de HDS para el catalizador CoMo/0,00% Fe-HAp.

Nro. Inyección	Tiempo (min)	% Conversión
3	43	48,8048
4	50	49,3661
5	57	48,6403
6	63	48,2761
7	70	56,3575
8	77	50,7015
9	84	58,5191

10	91	59,5346
11	98	58,2907
13	113	58,1340
14	120	60,3257
15	127	64,8199
16	134	68,1812
17	141	67,5859
18	148	67,0442
19	155	63,7143
20	162	62,4586
22	175	63,2261
23	182	69,2137
24	189	68,0898
25	196	66,3041
26	203	69,1772
27	210	64,6568
28	217	72,9939
29	224	69,9447

B.4- Conversión total de tiofeno en la reacción de HDS para el catalizador CoMo/3,25% Fe-HAp.

Nro. Inyección	Tiempo (min)	% Conversión
-----------------------	---------------------	---------------------

1	29	92,5427
2	36	93,9918
3	43	94,3502
4	50	93,9109
5	57	95,2242
6	63	77,2087
7	70	63,9263
8	77	69,6630
9	84	72,3079
10	91	75,5934
11	98	87,9241
12	105	72,2926
13	113	75,0977
14	120	73,7142
15	127	84,6309
16	134	76,4262
17	141	77,6480
18	148	79,4997
19	155	80,0534
20	162	79,8353
21	169	78,0751
22	175	85,2044
23	182	80,4165
24	189	80,9564
25	196	82,0699

B.5.1- Conversión total de tiofeno en la reacción de HDS para el catalizador CoMo/7,50% Fe-HAp.

Nro. Inyección	Tiempo (min)	% Conversión
-----------------------	---------------------	---------------------

3	43	2,8164
5	57	5,5927
9	84	10,2893
12	105	8,7867
15	127	12,0149
18	148	16,1718
20	162	17,2873
23	182	17,7946
24	189	23,3320
27	210	22,0373
28	217	20,2220
30	231	21,0152

B.5.1- Conversión total de tiofeno en la reacción de HDS para el catalizador CoMo/7,50% Fe-HAp (Repetición).

Nro. Inyección	Tiempo (min)	% Conversión
4	50	43,8564

5	57	54,9748
6	63	55,3076
8	77	55,4608
9	84	50,2524
10	91	44,0595
15	127	21,5117
16	134	20,0444
17	141	17,4582
18	148	20,8507
19	155	18,9755
20	162	24,2620
21	169	17,8754
22	175	23,9307
23	182	20,8726
24	189	26,1169
25	196	26,6951
26	203	25,0809
27	210	27,7468
29	224	31,6503
30	231	27,5905
31	238	28,2078
32	245	30,9471
33	252	31,0675
34	259	31,1050

B.6.1- Conversión total de tiofeno en la reacción de HDS para el catalizador CoMo/10,25% Fe-HAp.

Nro. Inyección	Tiempo (min)	% Conversión
2	36	37,3491

3	43	17,7583
4	50	9,4385
7	70	8,9893
8	77	6,9672
10	91	7,8520
11	98	10,7127
12	105	9,8992
15	127	10,0688
16	134	14,7511
17	141	18,6643
19	155	16,5284
20	162	20,1833
21	169	18,2074
22	175	22,1398
23	182	18,5775
24	189	15,9617
25	196	25,1855

B.6.2- Conversión total de tiofeno en la reacción de HDS para el catalizador CoMo/10,25% Fe-HAp (Repetición).

Nro. Inyección	Tiempo (min)	% Conversión
1	29	8,8868

2	36	17,0893
3	43	1,5455
5	57	16,9032
6	63	21,7980
7	70	14,9380
8	77	7,8196
9	84	11,1627
10	91	13,2710
11	98	9,9955
12	105	14,6227
13	113	11,2319
14	120	13,9676
15	127	17,0386
16	134	21,0183
17	141	24,7090
18	148	22,5361
19	155	22,2132
20	162	19,0084
21	169	24,4522
22	175	21,9702
23	182	23,5003
24	189	25,0504
25	196	25,8900
26	203	24,3737

B.7.1- Conversión total de tiofeno en la reacción de HDS para el catalizador CoMo/15,00% Fe-HAp.

Nro. Inyección	Tiempo (min)	%Conversión
2	36	10,5461

7	70	10,2134
9	84	11,2222
10	91	11,1864
11	98	16,2397
12	105	12,5083
13	113	18,0070
14	120	12,2633
16	134	10,4852
17	141	16,0805
18	148	18,8155
19	155	15,5045
20	162	15,8515
22	175	20,3091
23	182	24,4179
24	189	11,4190

B.7.2- Conversión total de tiofeno en la reacción de HDS para el catalizador CoMo/15,00% Fe-HAp (Repetición).

Nro. Inyección	Tiempo (min)	% Conversión
4	50	20,7999
6	63	1,5647

7	70	4,3697
8	77	3,6212
9	84	4,1572
10	91	2,4146
11	98	5,0372
12	105	7,7232
13	113	16,2364
14	120	13,6313
15	127	20,0863
16	134	16,7296
17	141	15,8892
18	148	18,7259
19	155	19,9611
20	162	17,2798
21	169	15,2438
22	175	19,4140
23	182	27,5752
24	189	28,2237
25	196	28,1318
26	203	23,7935

B.8.1- Conversión total de tiofeno en la reacción de HDS para Alúmina Comercial.

Nro. Inyección	Tiempo (min)	% Conversión
1	29	26,7562
2	36	13,5032

3	43	8,9257
4	50	8,0051
5	57	16,1826
6	63	18,2467
7	70	32,1403
8	77	31,8351
9	84	21,9540
10	91	48,1314
11	98	51,5101
12	105	22,9567
13	113	28,5688
14	120	30,0376
17	141	70,8480
18	148	72,5499
19	155	64,6306
20	162	56,3039
21	169	60,1738
22	175	15,6712
23	182	23,5352
24	189	22,8561
25	196	24,0701

B.8.2- Conversión total de tiofeno en la reacción de HDS para Alúmina Comercial (Repetición).

Nro. Inyección	Tiempo (min)	% Conversión
1	29	26,7562
2	36	13,5032

3	43	8,9257
4	50	8,0051
5	57	16,1826
6	63	18,2467
7	70	32,1403
8	77	31,8351
9	84	21,9540
10	91	48,1314
11	98	51,5101
12	105	22,9567
13	113	28,5688
14	120	30,0376
17	141	70,8480
18	148	72,5499
19	155	64,6306
20	162	56,3039
21	169	60,1738
22	175	15,6712
23	182	23,5352
24	189	22,8561
25	196	24,0701

B.8-Conversión promedio de tiofeno en la reacción de HDS para los precursores catalíticos sintetizados y Alúmina Comercial.

Solido	% Conversión promedio
CoMo/0,00% Fe-Hap	71
CoMo/3,25% Fe-Hap	81

CoMo/7,50% Fe-Hap	21
CoMo/10,75% Fe-Hap	20
CoMo/15,00% Fe-Hap	19
Alúmina Comercial	71

APÉNDICE C

MANUAL DE OPERACIÓN Y FUNCIONAMIENTO DE LA UNIDAD DE HIDROTRATAMIENTO.

Responsable de la Unidad: Dr. Carlos F. Linares.

Elaborado por: Lcda. Ruth Álvarez.

Diciembre, 2009

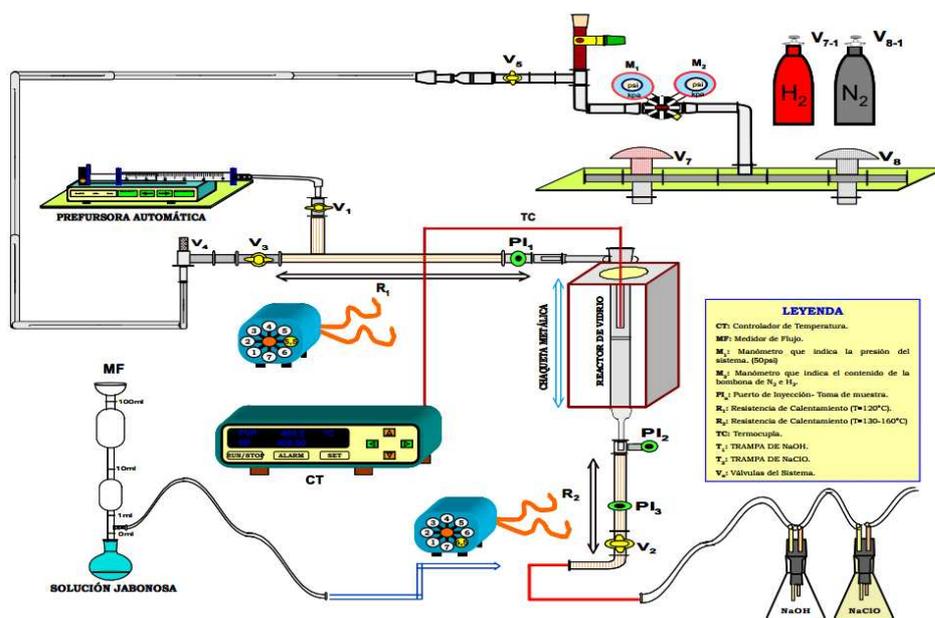


Figura 16. Diagrama de la unidad de Hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno.

INSTRUCCIONES:

En la Figura 16, se muestra el diagrama general de la unidad de HDS. A continuación, se detallará la preparación y montaje del reactor, así como, el funcionamiento y uso de esta unidad, en la sección de sulfuración y reacción con tiofeno.

ETAPA 1:

1. PREPARACIÓN DEL REACTOR:

- Pese 200 mg del catalizador a utilizar (Usar papel de filtro o encerado). (Figura 17).

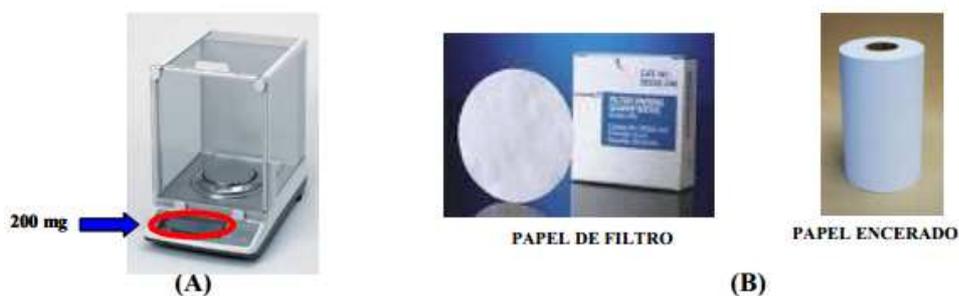


Figura 17. Cantidad de masa de catalizador a utilizar. (A) Balanza analítica (B) Papel de filtro o encerado.

- Coloque lana de vidrio en el lecho catalítico, formando una bolsita de dicha lana. (Figura 18).

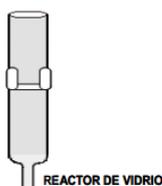


Figura 18. Forma de colocar lana de vidrio en el lecho catalítico.

- Formada la cama de lana de vidrio en el lecho catalítico. Transvase el catalizador, usando un embudo de gravedad. (Figura 19).

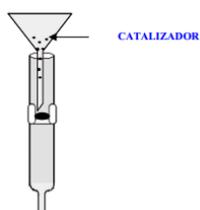


Figura 19. Forma de empacar el catalizador en el lecho catalítico.

- Coloque el vástago o cabezal en el reactor y ajuste el cabezal a la columna del reactor. (Figura 20).

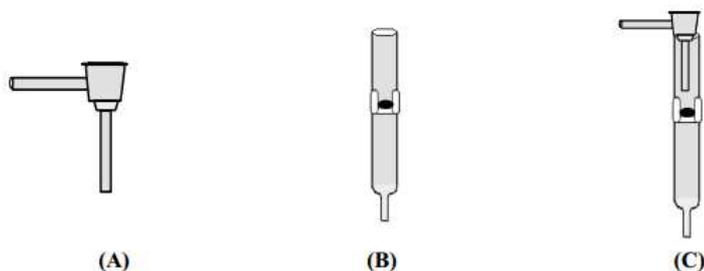


Figura 20. Forma de colocar el vástago a la columna del reactor. (A) Vástago ó cabezal (B) Reactor con catalizador (C) Reactor con catalizador y cabezal.

- Coloque en las pinzas de vidrio que están laterales a la columna y el vástago del reactor, un resorte metálico entre cada lado, para sellar la conexión y evitar fugas en el sistema del reactor. (Figura 21). “NO UTILICE GRASA PARA VACIO” .



Figura 21. Pinzas laterales para ajustar el vástago y la columna del reactor.

- Una vez, preparado el reactor, proceda a montar en la unidad de HDS. (Figura 16).

2. MONTAJE DEL REACTOR:

- Introduzca el reactor ya preparado en la chaqueta metálica (Figura 22).

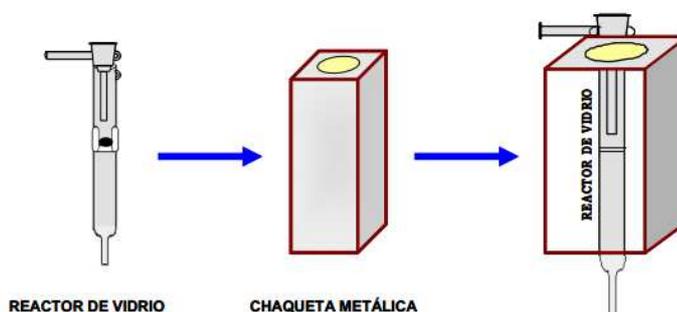


Figura 22. Procedimiento para montar el reactor en la unidad de HDS.

- Conecte la punta superior e inferior a la tubería de acero. (Figura 23).

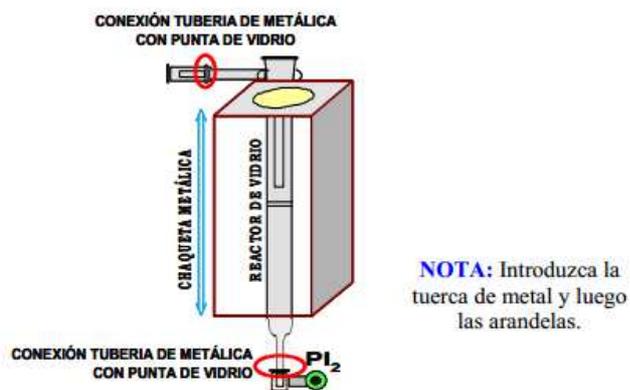


Figura 23. Procedimiento para conectar el reactor a la tubería de metálica.

- “NO OLVIDE”, colocar en cada punta la arandela de plástico, con su respectiva tuerca de metal.
- Ajuste la tuerca metálica de la parte superior y luego inferior. (Figura 24).

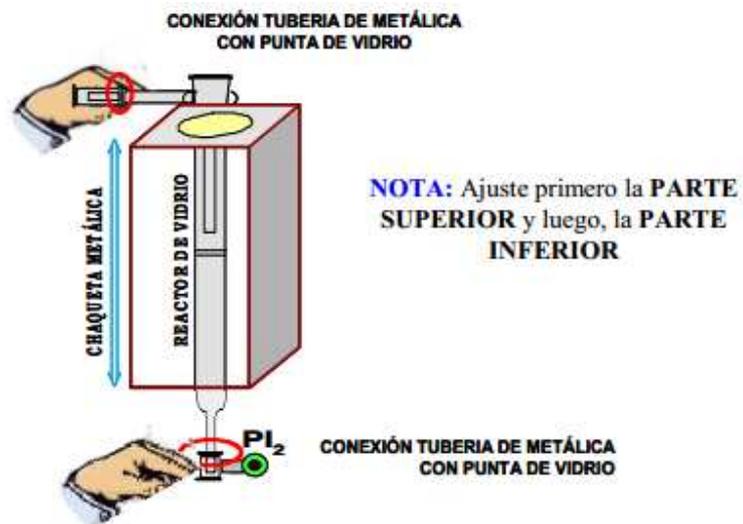


Figura 24. Procedimiento para ajustar las tuercas en el sistema.

- Las tuercas, deben enroscar con fluidez, “NO EJERZA”, presión, porque se puede partir la punta de vidrio.
- Una vez, montado el reactor, proceda a probar FUGAS EN EL SISTEMA.

3. MEDICIÓN DE FUGAS EN EL SISTEMA:

- Abra la válvula V_{8-1} de descarga de la bombona de nitrógeno (N_2) “Ubicada en el cuarto de gases”. (Figura 25).



Figura 25. Ubicación de la bombona de N_2 e H_2 (cuarto de gases).

- Abra la válvula V_8 completa de entrada del gas a la línea del sistema. (Figura 26).

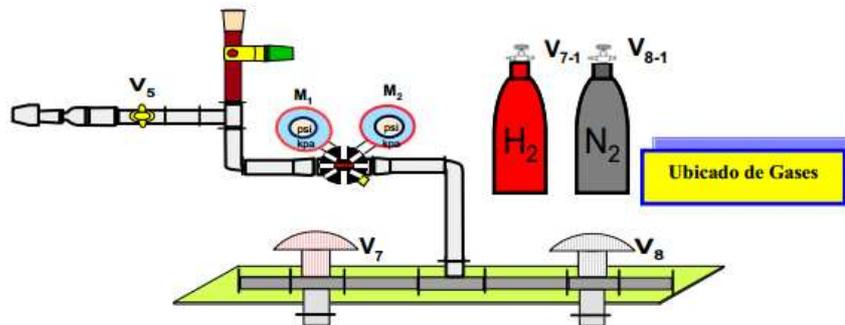


Figura 26. Procedimiento para la entrada del gas N_2 a la unidad de HDS.

- Abra la válvula V_5 de entrada del gas a la unidad de HDS. (Figura 27).

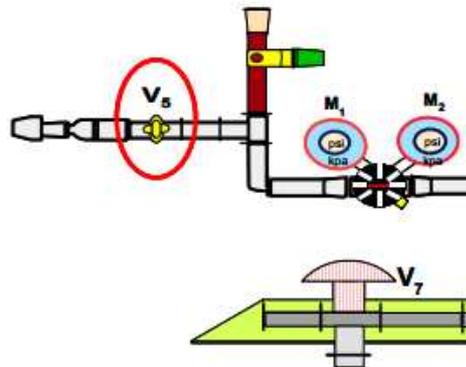


Figura 27. Abertura de la válvula V_5 para la entrada del gas a la unidad de HDS.

- Desconecte la manguera de las trampas y conecte el medidor de flujo a la tubería de salida del sistema. (MF) (Figura 28).

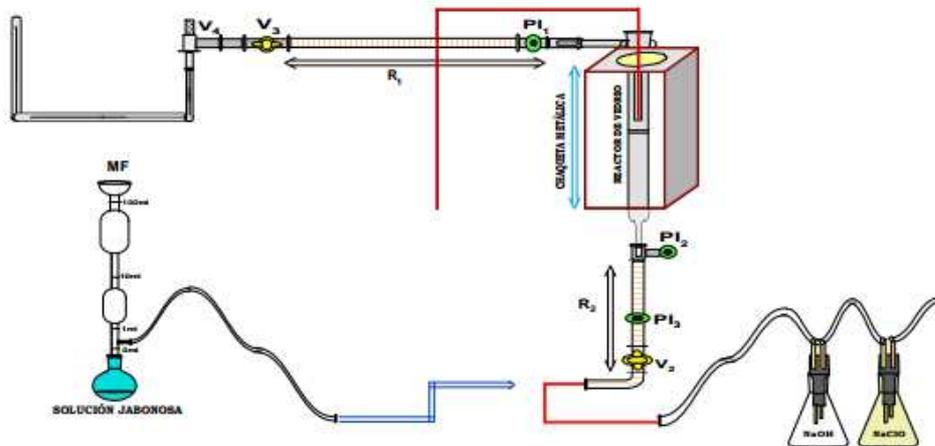


Figura 28. Medición de fugas en el sistema.

- Abra la válvula de aguja de entrada directa al sistema (V_4) y haga pasar una corriente alta de flujo de N_2 . (Figura 29).

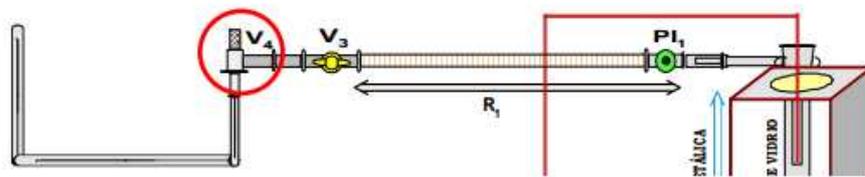


Figura 29. Medición de fugas en el sistema.

- Con la manguera del medidor de flujo, presurice el sistema.
- Con una solución jabonosa, haga suficiente espuma y mida fugas.
- Pruebe fugas en las siguientes conexiones CLAVES (Figura 30).

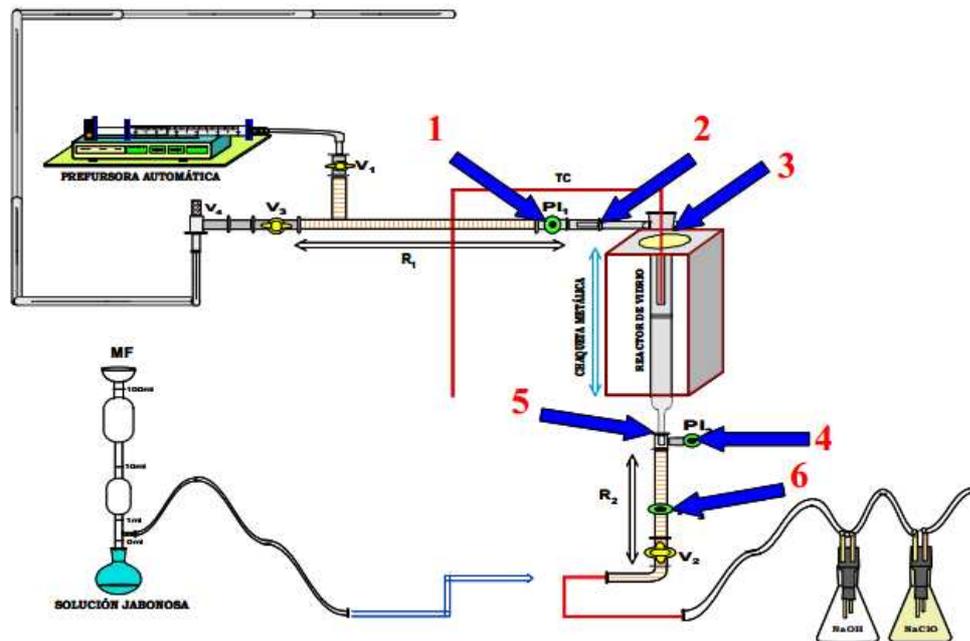


Figura 30. Conexiones donde deber ser verificadas y evitadas las posibles fugas en el sistema.

- Si no hay fugas, ajuste el reactor en la parte superior con la pinza de tres dedos, para evitar que se mueva la columna del reactor. (Figura 31).

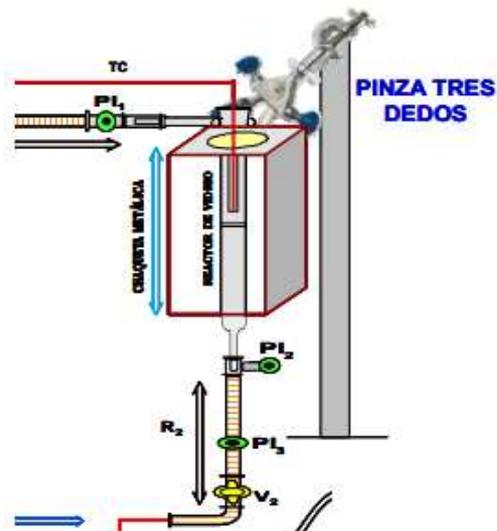


Figura 31. Ajuste del reactor con la pinza de tres dedos.

- Una vez, culminada la medición de fugas en el sistema, proceda a la Etapa 2.

ETAPA 2:

4. PROCEDIMIENTO PARA LA SULFURACIÓN DEL CATALIZADOR:

- Introduzca la termocupla en el lecho catalítico. (Figura 32).

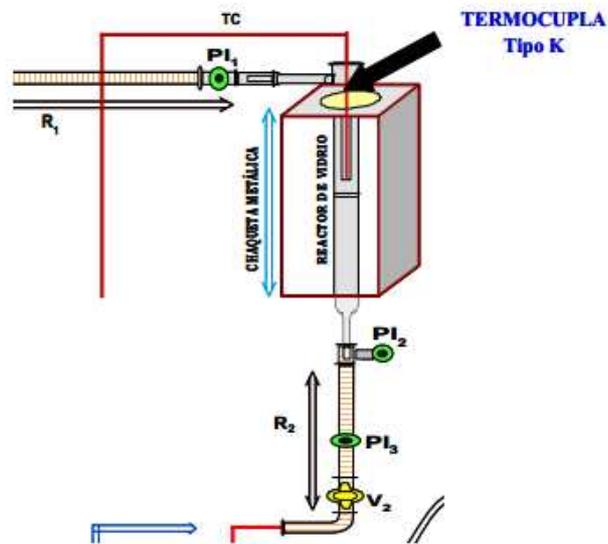


Figura 32. Ubicación de la termocupla en el lecho catalítico.

- Disminuya la entrada del gas N_2 al sistema, ajuste el flujo del gas en la válvula (V_4). (Figura 33).

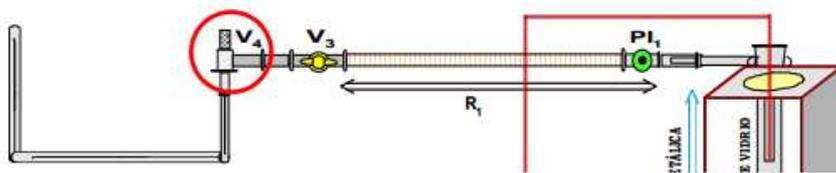


Figura 33. Disminución del flujo de N_2 en la entrada a la unidad de HDS.

- Encienda el regulador de corriente. (Figura 34).



Figura 34. Regulador de corriente.

- Encienda el controlador de temperatura. (Figura 35).

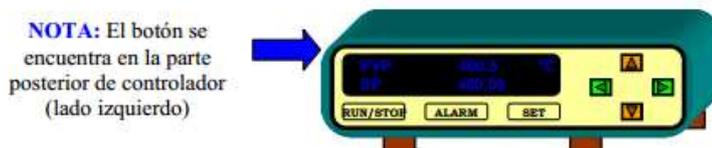


Figura 35. Controlador de Temperatura.

- Encienda las resistencias. (R_1 y R_2). R_1 : debe estar en 5,5 rayas y R_2 : debe estar en 6,5 rayas (Figura 36).

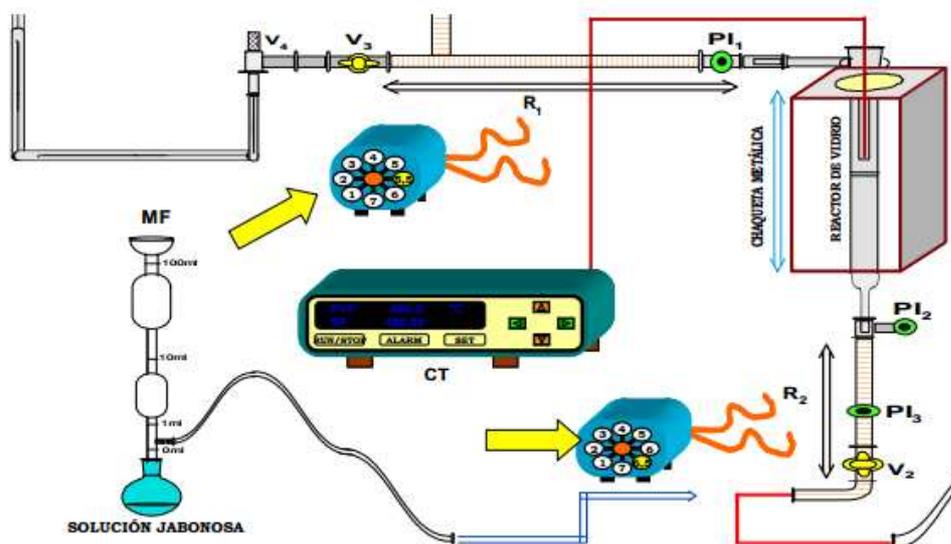


Figura 36. Encendido de las resistencias de calentamiento de la unidad de HDS.

- Caliente el sistema a 250°C, en una atmósfera de N_2 . (Figura 37).



Figura 37. Calentamiento del sistema.

USO DEL CONTROLADOR DE TEMPERATURA:

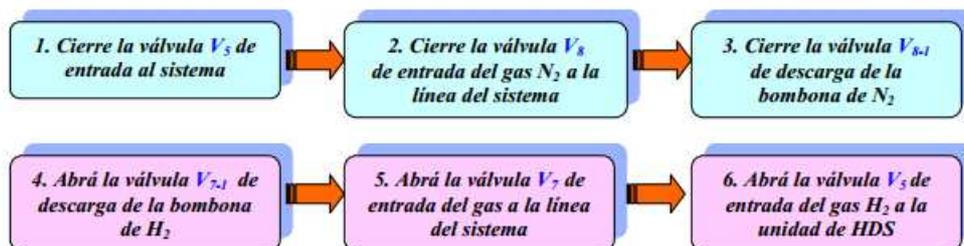
Para comenzar el calentamiento:

- Pulse la tecla run/stop. (Cuando salga la palabra stop en el panel de control).
- Pulse la tecla set (los números del set point (SP), comenzarán a titilar).
- Cambie la temperatura del SP, a la temperatura de interés, con ayuda de los botones que se encuentra al lado del panel digital. (Los botones verdes laterales son para desplazarse por el panel del SP y los anaranjados son para subir o bajar al valor de temperatura deseado).
- Fije la temperatura y pulse set, para grabar el cambio.
- Pulse la tecla run/stop, para que inicie el calentamiento.
- Alcanzada la temperatura de 250°C. (Figura 38).



Figura 38. Temperatura alcanzada con N₂ para purgar el sistema.

- Cambie el gas de entrada de N₂, por el gas hidrogeno (H₂), de la siguiente manera:



NOTA: Estos gases se encuentran ubicados en el cuarto de gases, detrás del Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición. (Ver Figura 25).

- Caliente el sistema de 50 en 50 °C. hasta alcanzar 400°C. (Figura 39)

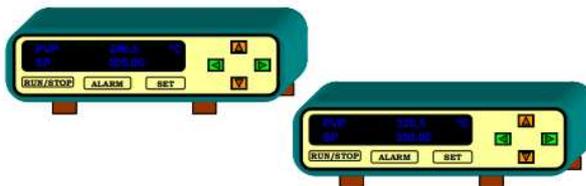


Figura 39. Calentamiento progresivo hasta la temperatura de sulfuración (400 °C).

- Cuando llegue a 400°C. Regule el flujo de H_2 a 5,4s.
- Con ayuda de un cronometro, ajuste el flujo de entrada del gas H_2 . (V_4). El tiempo debe ser medido de 1 a 10 ml. Esto equivale a: Flujo de H_2 :100ml/min., $V_{sistema}$: 9 ml. (Figura 40).



Figura 40. Instrumentos para regular el flujo de entrada del H_2 al sistema.

- Debe medir varias veces el flujo de H_2 , entrante al sistema, a fin de verificar el tiempo de recorrido del gas por la tubería.
- Regulado el flujo, cargue la jeringa de vidrio con el volumen a inyectar ($V=20\text{ml}$), de la solución de CS_2 al 10% v/v, en heptano. (Figura 41).

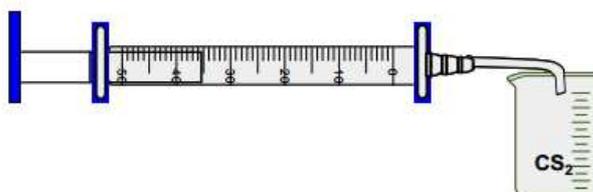


Figura 41. Llenado de la jeringa de vidrio con la solución de CS_2 al 10% v/v, en heptano.

- Conecte la manguera plástica de la punta de la jeringa de vidrio, a la tubería de acero (Entrada de la alimentación). (Figura 42).

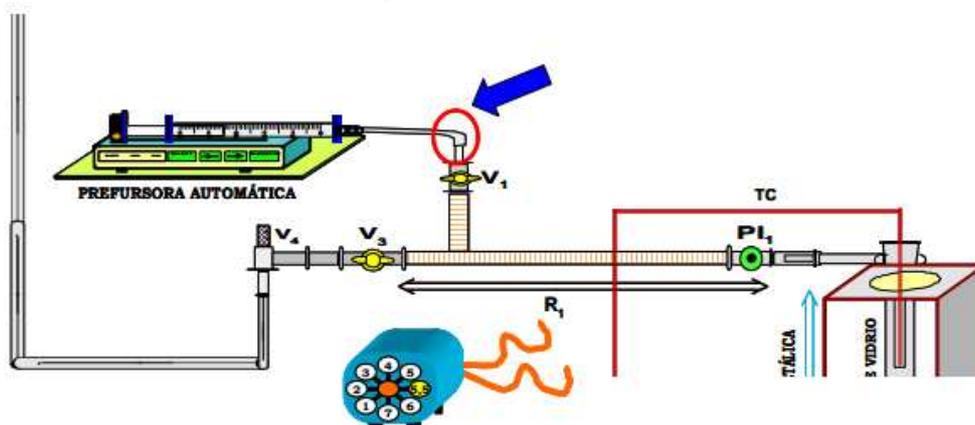


Figura 42. Conexión de la manguera plástica de la jeringa de vidrio a la tubería de acero.

- Programe la prefusora para inyectar un $V=20\text{ ml}$ de la solución de CS_2 al 10%v/v, con una velocidad de 10ml/h, por dos (2) horas. (Figura 43).

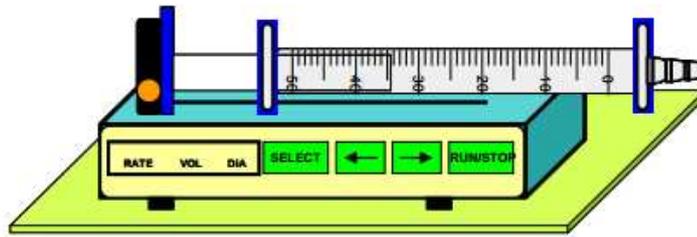


Figura 43. Programación de la prefusora para inyectar $V=20\text{ml}$ de CS_2 al 10%v/v.

- Con la tecla run/stop, detenga alguna condición fijada previamente.
- Con ayuda de las flechas, puede desplazarse por las opciones del panel.
- Llegue a la opción rate y/o vol y pulse la tecla select.
- Con ayuda de las flechas ajuste el valor requerido. (Hacia la derecha., aumenta y hacia la izquierda., disminuye).
- Inicie la sulfuración, pulsando el botón run/stop de la prefusora. (Figura 44).

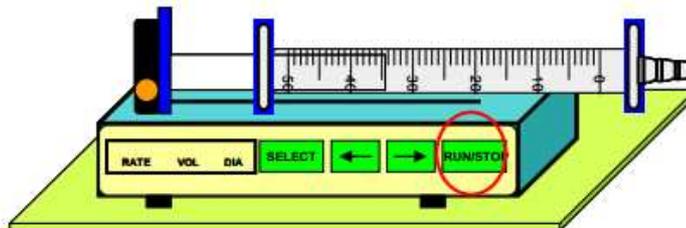


Figura 44. Inicio de la sulfuración con un $V=20\text{ml}$ de CS_2 al 10%v/v.

- Abra la válvula V_1 de alimentación al sistema. (Figura 45).

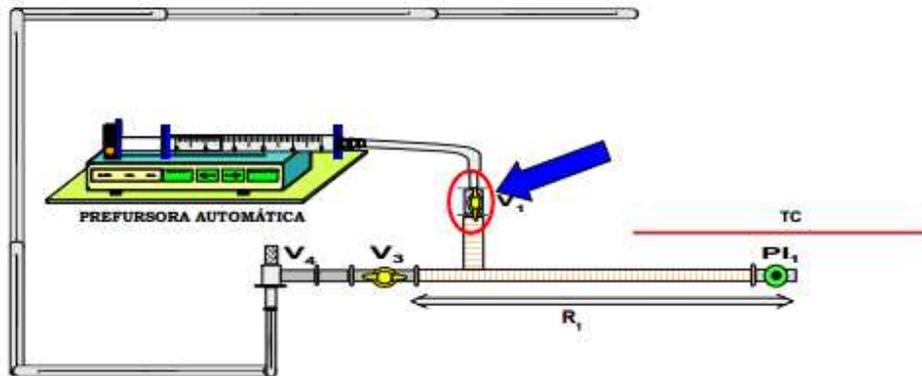


Figura 45. Entrada de la solución de CS₂ al 10%v/v en el sistema.

- Culminada las dos (2) horas de sulfuración, cierre la válvula V₁ de alimentación al sistema, si es necesario, cargue nuevamente la jeringa de vidrio, sin modificar las condiciones de flujo y temperatura del sistema, de acuerdo, a lo explicado en pasos anteriores. (IMPORTANTE: CONECTE A LA SALIDA DEL REACTOR, LA MANGUERA DE LAS TRAMPAS, PARA NEUTRALIZAR LOS GASES GENERADOS DURANTE LA SULFURACIÓN).
- Finalizada la sulfuración, proceda a la etapa de la reacción.

5. PROCEDIMIENTO PARA LA HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO:

- Disminuya la temperatura del controlador, de 400°C a la temperatura de reacción. Ej: 280°C. (Figura 46).



Figura 46. Disminución de la Temperatura de sulfuración a la Temperatura de Reacción.

Para disminuir la temperatura:

- Pulse la tecla run/stop. (Cuando salga la palabra stop en el panel de control).
- Pulse la tecla set (los números del set point (SP), comenzaran a titilar).
- Cambie la temperatura del SP, a la temperatura de interés, con ayuda de los botones que se encuentra al lado del panel digital. (Los botone verdes laterales son para desplazarse por el panel del SP y los anaranjados son para subir o bajar al valor de temperatura deseado).
- Fije la temperatura y pulse set, para grabar el cambio.
- Pulse la tecla run/stop, para que comience a descender la temperatura.
- Inmediatamente, que comience a descender la temperatura, se activara el botón alarm, (se encenderá una luz roja).
- Pulse la tecla alarm, en el panel aparecerá la palabra STOP, en este momento, iniciara la disminución de la temperatura (Esto ocurre, porque el controlador está programado, para que la alarma suene cuando el SP, se encuentra a 100°C, por encima de la temperatura fijada).
- Disminuya el flujo de entrada del H₂. Cierre la válvula V₄ de entrada del gas a la unidad de HDS. (Figura 47).

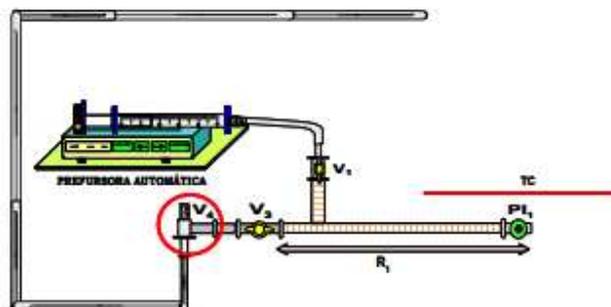


Figura 47. Disminución del flujo de entrada del H₂ a la unidad de HDS.

- Alcanzada la temperatura de la reacción. Ajuste flujo.

- Ajuste el flujo de H_2 con ayuda del medidor de flujo y un cronometro. (Figura 48).



Figura 48. Instrumentos para regular el flujo de entrada del H_2 al sistema.

- Mida el tiempo que tarda el gas en recorrer 1mL en el flujómetro, desde cero (0) a uno (1), ajuste hasta alcanzar un tiempo de recorrido igual ó cercano a 4s. Esto equivale, Flujo de H_2 : 0,25ml/s; $V_{sistema}$: 1ml.
- Una vez, ajustado el flujo. Cargue la jeringa de vidrio con $V=20$ ml de la solución de tiofeno en heptano a la concentración de trabajo; Ej.: 6% p/v ó 1%p/v. (Figura 49).

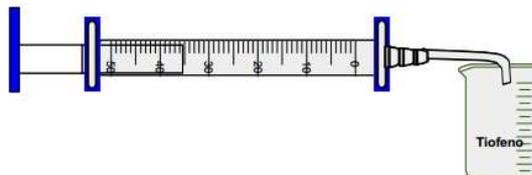


Figura 49. Llenado de la jeringa de vidrio con la solución de Tiofeno al 6% p/v, en heptano.

- Coloque la jeringa en la prefursora y conecte la manguera plástica a la tubería de acero, tal y como se explicó en el procedimiento de la sulfuración. (Figura 50).

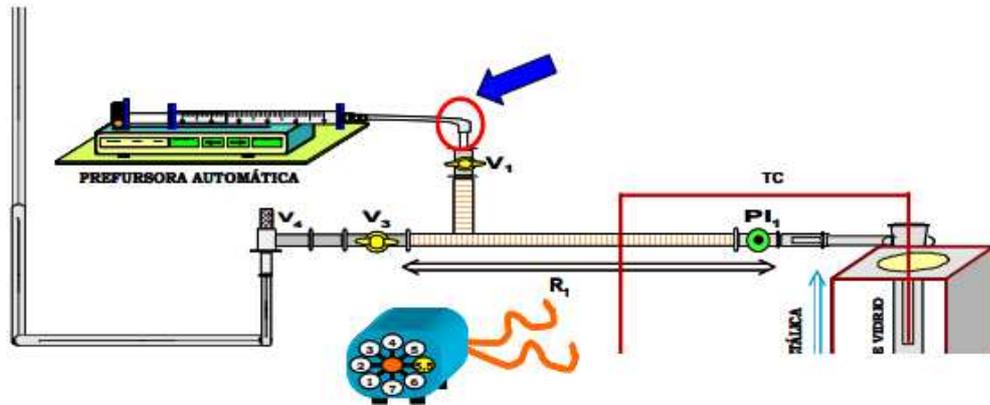


Figura 50. Conexión de la manguera plástica de la jeringa de vidrio a la tubería de acero.

- Programe la prefusora para inyectar $V=20\text{ml}$ de la solución de tiofeno a la concentración de trabajo con una velocidad de $0,5\text{ml/h}$, por un tiempo de reacción de cuatro (4) horas. (Figura 51).

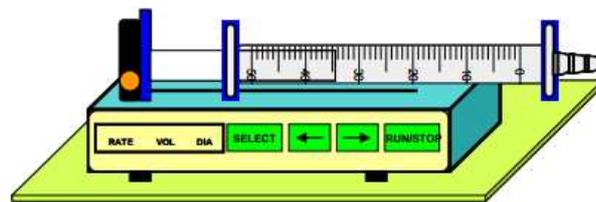


Figura 51. Programación de la prefusora para inyectar $V=20\text{ml}$ de Tiofeno al $6\%p/v$.

- Con la tecla run/stop, detenga alguna condición fijada previamente.
- Con ayuda de las flechas, puede desplazarse por las opciones del panel.
- Llegue a la opción rate y/o vol y pulse la tecla select.
- Con ayuda de las flechas ajuste el valor requerido. (Hacia la derecha., aumenta y hacia la izquierda., disminuye).
- Abra la válvula V_1 , de entrada de la alimentación al sistema. (IMPORTANTE: CONECTE A LA SALIDA DEL REACTOR, LA

MANGUERA DE LAS TRAMPAS, PARA NEUTRALIZAR LOS GASES GENERADOS DURANTE LA SULFURACIÓN).

- Espere en tiempo de estabilización del sistema, aproximadamente 15 min.
- Haciendo uso de un cromatógrafo de gases con detector FID (CG-FID). Proceda a monitorear la reacción de HDS de tiofeno.

CONDICIONES DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO:

Nombre del Método: Tiofeno.

Temperatura del Inyector: 200°C.

Temperatura del Detector: 250°C.

Temperatura de la Columna: 50 °C (Isoterma).

Características de la Columna: 30m x 0.25 mm x 0.25 micrómetros.

Tipo de columna: CP-Sil 5-SB.

Relación de splits: 75%.

- Tome muestra a la entrada del reactor (alimentación), en los primeros 15 min. de estabilización del sistema. (Figura 52).

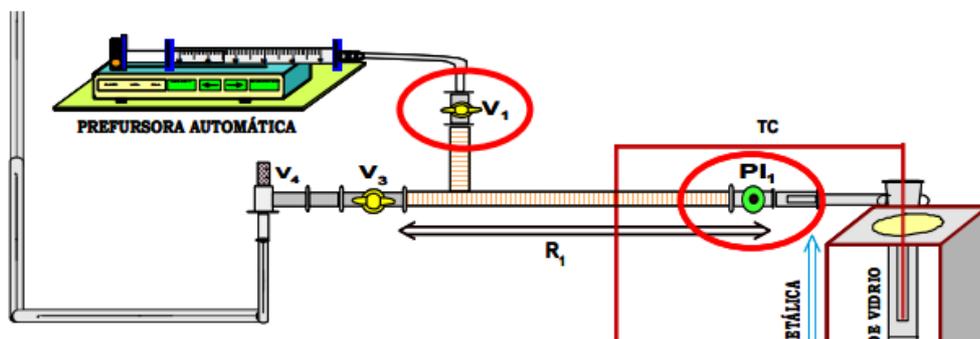


Figura 52. Toma de muestra a la entrada del reactor (PI₁). Monitoreo de la alimentación.

- Tome muestra a la salida del reactor (Productos), (Figura 53).

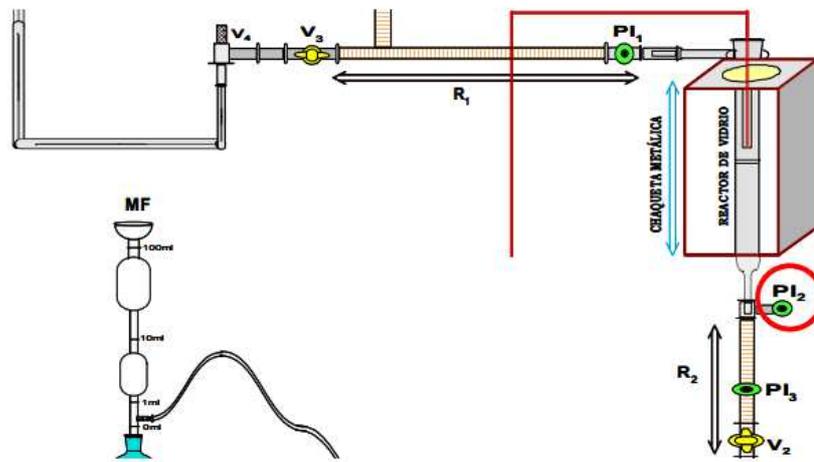


Figura 53. Toma de muestra a la salida del reactor (PI_2). Monitoreo de la salida.

- Culminada las cuatro (4) horas de reacción.
- Aparecerá en el panel 2,00 ml ó un poco más, esto es, indicativo que la REACCIÓN tiene las 4 horas de reacción.
- Deje pasar por espacio de cinco (5) a diez (10) min., el H_2 por el sistema, para arrastrar toda la corriente de alimentación y posibles productos en el sistema.
- Cierre la válvula de entrada de H_2 al sistema en el siguiente orden: V_5 , V_7 , V_{7-1} (Figura 54).

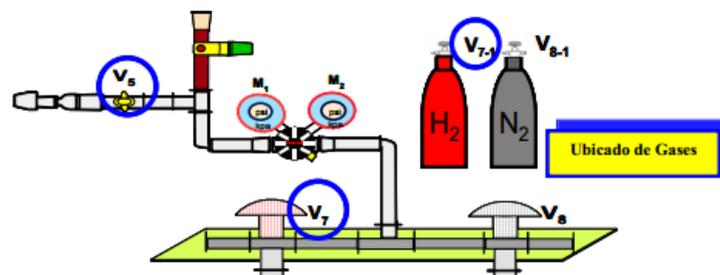


Figura 54. Ubicación de las válvulas de entrada del H_2 al sistema.

V_5 , V_7 , V_{7-1} .

- Apague el controlador de temperatura. (Figura 35).
- No apague las resistencias R_1 y R_2 . (Figura 55).

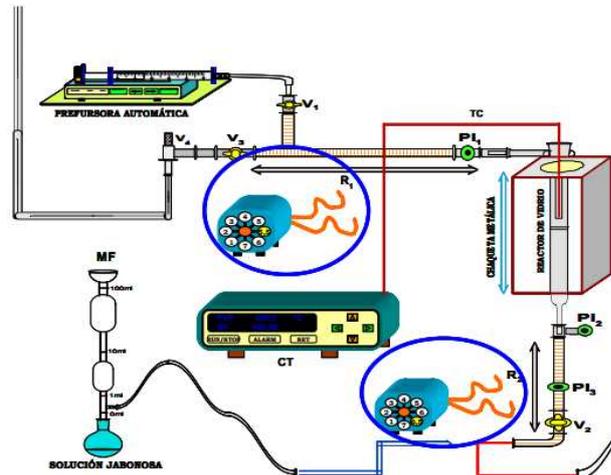


Figura 55. Ubicación de las Resistencias (R_1 y R_2) en la unidad de HDS.

- Apague el regulador de corriente. (Figura 56).



Figura 56. Regulador de corriente de la unidad de HDS.

- APAGUE EL COMPUTADOR .
- APAGUE EL EQUIPO CG-FID .

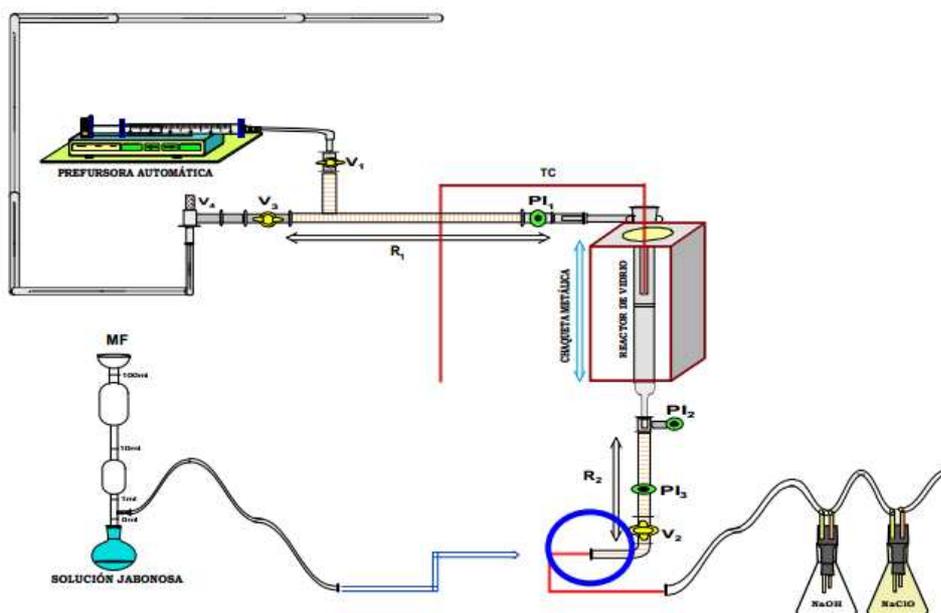


Figura 57. Conexión de la manguera de las trampas a la unidad de HDS.