



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SULFUROS BIMETÁLICOS DE
M*Mo (M* =Fe, Ni, Co) SOPORTADAS EN NANOTUBOS DE CARBONO Y SU
APLICACIÓN EN HIDRODESULFURACIÓN”.**

“TESIS COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
LICENCIADO EN INGENIERÍA QUÍMICA”

PRESENTA:

PIQ. LUZ ADELA ZAVALA SÁCHEZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. RAFAEL HUIRACHE ACUÑA

COASESOR DE TESIS

DR. JAVIER LARA ROMERO

Morelia, Mich., junio de 2013.



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

PROGRAMA ACREDITADO

Número de oficio 112/2012/2013

P.I.Q. LUZ ADELA ZAVALA SÁNCHEZ
PRESENTE

En contestación a su atenta solicitud de fecha de 14 enero de 2013 me permito comunicarle a Usted, que se aprueba el tema de Tesis propuesto para presentar Examen Recepcional en la Carrera de Ingeniero Químico.

El tema aprobado: "Síntesis de Nanopartículas de Sulfuros Bimetálicos de M*Mo (M* = Fe, Ni, Co) Soportadas en Nanotubos de carbono y su aplicación en Hidrosulfuración" el cual se desarrollará bajo el siguiente índice:

- RESUMEN
- I.- INTRODUCCIÓN (JUSTIFICACIÓN, OBJETIVO (S) E HIPÓTESIS)
 - II.- GENERALIDADES O MARCO TEÓRICO
 - III.- DESARROLLO DEL TRABAJO (METODOLOGÍA)
 - IV.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS
 - V.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
- REFERENCIAS.

Para tales efectos fungirá como asesor de su Tesis el Dr. Rafael Huirache Acuña Profesor investigador de la Facultad de Ingeniería Química y como coasesor el Dr. Javier Lara Romero Profesor investigador de la Facultad de Ingeniería Química. La mesa de jurado para revisión y realización de este trabajo estará integrada por:

DR. LARA ROMERO JAVIER	PRESIDENTE	02000245
DR. HUIRACHE ACUÑA RAFAEL	VOCAL	11000201
M.C. REYES REYES MARIA TERESA	VOCAL	05005493
DR. CORTES JOSÉ APOLINAR	SUPLENTE	82033374

ATENTAMENTE
Morelia, Mich. 05 de Marzo de 2013.

M.C. RODOLFO RUÍZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

U.M.S.N.H.



FACULTAD DE INGENIERÍA
QUÍMICA



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

PROGRAMA ACREDITADO

No. Oficio 386/2012/2013.

ING. CARLOS ESTRADA TOLEDANO
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN
DE LA UNIVERSIDAD MICHOACANA
P R E S E N T E.

Por medio de la presente, me estoy permitiendo transcribir a esa Sección de Certificación a su digno cargo la comunicación enviada a esta Dirección por la mesa de jurado de Examen Recepcional de esta fecha y que a la letra dice:

Atendiendo a las indicaciones se hizo la revisión de manuscrito de tema de Tesis presentado por la pasante de Ingeniería Química: Luz Adela Zavala Sánchez


Creemos que es de aceptarse dicho manuscrito con las modificaciones sugeridas verbalmente al interesado: ENTERADOS:

DR. LARA ROMERO JAVIER
DR. HUIRACHE ACUÑA RAFAEL
M.C. REYES REYES MARIA TERESA
DR. CORTES JOSÉ APOLINAR

PRESIDENTE	02000245
VOCAL	11000201
VOCAL	05005493
SUPLENTE	82033374

Comunico a usted lo anterior para los fines legales a que haya lugar.

A T E N T A M E N T E
Morelia, Mich. 30 de Abril de 2013


DR. JAIME ESPINO VALENCIA
DIRECTOR
DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

U.M.S.N.H.



FACULTAD DE INGENIERÍA
QUÍMICA



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

PROGRAMA ACREDITADO

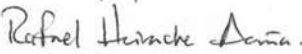
Morelia, Mich. 12 de Abril de 2013.


M.C. RODOLFO RUIZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR
DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
PRESENTE

Atendiendo a sus indicaciones se hizo la revisión de manuscrito de tesis presentada por la P.I.Q. Luz Adela Zavala Sánchez

Creemos que es de aceptarse dicho manuscrito con las modificaciones sugeridas verbalmente al interesado


DR. LARA ROMERO JAVIER
PRESIDENTE


DR. HUIRACHE ACUÑA RAFAEL
VOCAL


M.C. REYES REYES MARIA TERESA
VOCAL

U.M.S.N.H.



FACULTAD DE INGENIERÍA
QUÍMICA

Edificio "M" Planta Baja
Ciudad Universitaria

Tel/Fax 3-16-71-76
3-22-35-00 Ext. 3003

**“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SULFUROS BIMETÁLICOS DE
M*Mo (M* =Fe, Ni, Co) SOPORTADAS EN NANOTUBOS DE CARBONO Y SU
APLICACIÓN EN HIDRODESULFURACIÓN”.**

ÍNDICE

Glosario.....	Página 10
Relación de tablas y figuras.....	Página 12
Resumen.....	Página 15
I.- INTRODUCCIÓN.....	Página 17
I. 1.- Antecedentes	
I.1.1.- Normatividad mexicana e internacional	
I. 2.- Justificación	
I. 3.- Objetivos	
I. 3. 1.- General	
I. 3. 2.- Específicos.	
I. 4.- Hipótesis	
II.- FUNDAMENTO TEÓRICO	Página 23
II. 1.- Crisis del Petróleo.	
II. 2.- Hidrotratamiento.	
II. 3.- Hidrodesulfuración (HDS)	
II.3.1.-Hidrodesulfuración del DBT	
II. 4.- Catálisis	
II.4.1.- Catálisis heterogénea	
II.4.2.- El catalizador	
II.4.3.- Componentes de un catalizador	

II.4.3.1.- Agente activo

II.4.3.2.- Soporte

II.4.3.3.- Promotor

II.5.- Desactivación

II.6.- Selección de un catalizador

II.7.- Características deseables de un catalizador

II.7.1.- Actividad catalítica

II.7.2.- Selectividad del catalizador

II.7.3.- Estabilidad

II.8.- Catalizadores para HDS

II.9.- Catalizadores soportados

II.10.- Nanotubos de carbón

II.10.1.- Métodos de Producción de NTC

II.11.- Catalizadores con base en sulfuro

III. – METODOLOGÍA.....Página 43

III.1.- Síntesis de los NTC de pared múltiple

III.2.- Purificación y funcionalización de los NTC

III.2.1.- Primera etapa de lixiviación

III.2.2.- Segunda etapa de lixiviación

III.2.3.- Tercera etapa de lixiviación (funcionalización de los NTC)

III.3.- Depositación de las nanopartículas bimetálicas de M*Mo (M*= Fe,Ni,Co)

III.3.1.-Impregnación con método de radiación por microondas asistido con surfactante.

III.4.- Sulfuración

III.5.- Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).

IV.- CARACTERIZACIÓN Página 50

IV.1.- Isotermas de adsorción-desorción de N₂ (BET)

IV.1.1.- Adsorción física: caracterización de la textura porosa

IV.2.- Difracción de Rayos X

IV.2.1.- Difractómetro de polvos

IV.2.2.- Ley de Bragg

IV.3.- Análisis termogravimétrico (TGA)

IV.4.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

IV.4.1.- Fundamentos de la técnica

IV.5.- Espectroscopía (RAMAN)

IV.6.- Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM)

V.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS Página 63

V.1.- Análisis termogravimétrico (TGA) y Difracción de Rayos X (DRX).

V.2.- Espectroscopía RAMAN

V.3.- Isotermas de adsorción-desorción de N₂ (BET)

V.4.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).

V.5.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

VI.- EVALUACIÓN DE PROPIEDADES CATALÍTICASPágina 81

VII.- CONCLUSIONES Página 83

Anexos..... Página 85

Referencias..... Página 90

Agradecimientos..... Página 98

GLOSARIO

Asfaltenos	<i>Son una familia de compuestos químicos orgánicos del petróleo crudo y representan los compuestos más pesados.</i>
NTC	<i>Nanotubos de carbón.</i>
UBA	<i>Ultra bajo Azufre.</i>
HDS	<i>Hidrodesulfuración.</i>
HDT	<i>Hidrotratamiento.</i>
Catalizadores soportados	<i>Cristalitos de metal dispersos sobre la superficie interna de los poros del soporte.</i>
CVD	<i>Deposición química en fase vapor.</i>
DBT	<i>Dibenzotiofeno.</i>
Hidrogenólisis	<i>Es la separación del enlace C-X (X = O, S, N) mediante tratamiento con H₂.</i>
Hidrodesulfuración	<i>La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso destinado a eliminar el azufre que se encuentra en las fracciones del petróleo.</i>
Catálisis	<i>Proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador.</i>
Fase activa	<i>Es la fase directamente responsable de la actividad catalítica.</i>
Metales de transición	<i>Son aquellos elementos químicos que están situados en la parte central del sistema periódico, en el bloque d, cuya principal característica es la inclusión en su configuración electrónica del orbital d, parcialmente lleno de electrones.</i>
Sinterización	<i>Es el proceso de densificación de un material.</i>
Surfactante	<i>Es una sustancia que influye por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases.</i>

Caracterización	<i>Establecimiento de las características de un material determinado a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc.</i>
Histéresis	<i>Se forma durante el proceso de adsorción-desorción de N_2 y determina el tipo de geometría de poro.</i>
Adsorbato	<i>La sustancia que se adsorbe.</i>
Adsorbente	<i>Sustancia capaz de captar otra a través de un proceso de adsorción, como cuando una sustancia se fija a la superficie de otra.</i>
Fisorción	<i>El proceso físico por el cual, un elemento o compuesto químico, se adhiere a una superficie, que puede estar formada por el mismo tipo de compuesto o por alguno diferente, y en el que la especie adsorbida (fisorbida) conserva su naturaleza química.</i>
Desorción	<i>Proceso contrario a la Adsorción.</i>
Adsorción	<i>Proceso de acumulación de adsorbato, sobre la superficie del adsorbente.</i>
Isoterma de adsorción	<i>Es la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas.</i>
Mesoporo	<i>Material que contiene poros con un diámetro entre 2 y 50 nm.</i>
Sílice	<i>Dióxido de Silicio (SiO_2)</i>
Alúmina	<i>Oxido de Aluminio (Al_2O_3).</i>
Titania	<i>Óxido de Titanio (TiO_2).</i>

RELACION DE TABLAS Y FIGURAS

<i>Número de figura</i>	<i>Descripción</i>	<i>Pág.</i>
1	<i>Mecanismo de HDS del DBT, (CAT=catalizador).</i>	24
2	<i>Propiedades de un catalizador.</i>	27
3	<i>Diagrama de los componentes de un catalizador y sus respectivas funciones.</i>	28
4	<i>Nanotubos monocapa y de pared múltiple.</i>	34
5	<i>Diferentes estructuras de los NTC.</i>	35
6	<i>Síntesis de NTC por medio de CVD.</i>	36
7	<i>Síntesis de NTC por el método Spray Pirólisis.</i>	37
8	<i>Estructura hipotética del MoS₂.</i>	38
9	<i>Estructura triangular hipotética del MoS₂.</i>	38
10	<i>Imagen de STM de MoS₂ con Co.</i>	39
11	<i>Producción de NTC por Spray pirólisis.</i>	40
12	<i>Esquema de la síntesis de nanotubos</i>	41
13	<i>Producción de NTC a nivel laboratorio.</i>	41
14	<i>Vista transversal del tubo de cuarzo con el crecimiento de los NTC.</i>	42
15	<i>Tratamiento mediante ácidos para la purificación y funcionalización de los NTC.</i>	43
16	<i>Esquema general de proceso de funcionalización del soporte en la tercera etapa de lixiviación.</i>	44
17	<i>Reorientación de dipolos por medio de las microondas.</i>	45
18	<i>Deposición de nanopartículas en método de microondas y microemulsión.</i>	45
19	<i>Proceso de activación ex situ, de los precursores catalíticos.</i>	46
20	<i>Reactor batch Parr 4848.</i>	47
21	<i>Equipo BET Micromeritics Tristar II 3020 Instruments.</i>	48
22	<i>Esquema de la adsorción física.</i>	51
23	<i>Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.</i>	51
24	<i>Difracción de Rayos X.</i>	52
25	<i>Esquema de un difractor de polvo.</i>	54

26	<i>Efecto de difracción de rayos x sobre un grupo de planos.</i>	55
27	<i>TGA Instruments SDT Q600, acoplado a un PFEIFFER Vaccum Thermo Star.</i>	56
28	<i>Diagrama de SEM.</i>	57
29	<i>Termograma 1 . (CoMo)</i>	60
30	<i>Termograma2. (FeMo)</i>	61
31	<i>Termograma 3. (NiMo)</i>	62
32	<i>Esquema diferencial de T.</i>	63
33	<i>Gráfica comparativa de los tres termogramas.</i>	64
34	<i>Gráfico de logitud de onda vs. Absorbancia</i>	65
35	<i>Isoterma 1. CoMo</i>	66
36	<i>Isoterma 2. FeMo</i>	67
37	<i>Isoterma 3. NiMo</i>	68
38	<i>Difractograma 1. óxido de CoMo</i>	69
39	<i>Difractograma 2. Óxido de FeMo</i>	70
40	<i>Difractograma 3. Óxido de NiMo</i>	71
41	<i>Micrografías de CoMo.</i>	72
42	<i>Análisis Cualitativo CoMo.</i>	73
43	<i>Micrografías de FeMo.</i>	74
44	<i>Análisis Cualitativo FeMo.</i>	75
45	<i>Micrografía de NiMo.</i>	75
46	<i>Análisis Cualitativo NiMo.</i>	76
47	<i>Imágenes TEM catalizador FeMo</i>	81
48	<i>Imágenes TEM catalizador CoMo</i>	82
49	<i>Cromatograma</i>	83

<i>Número de tabla</i>	<i>Descripción</i>	<i>Página</i>
1	<i>Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la norma oficial mexicana NOM-086- SEMARNAT-SENER-SCFI-2005</i>	21
2	<i>Clasificación y características del crudo extraído en México.</i>	24
3	<i>Pasos de reacción catalítica heterogénea.</i>	30
4	<i>Tipo de poros de acuerdo a su tamaño.</i>	34
5	<i>Reporte de propiedades medidas y sus valores para el catalizador de CoMo soportado en NTC.</i>	69
6	<i>Relación de bandas RAMAN</i>	71
7	<i>Reporte de propiedades medidas y sus valores para el catalizador de NiMo soportado en NTC.</i>	72
8	<i>Reporte de propiedades medidas y sus valores para el catalizador de FeMo soportado en NTC</i>	73
9	<i>Reporte de propiedades medidas y sus valores para el catalizador de CoMo soportado en NTC</i>	70
10	<i>Conversión de DBT para el catalizador de CoMo</i>	71

RESUMEN

En el presente proyecto de investigación se desarrollaron catalizadores a base de nanopartículas de sulfuros bimetálicos de M*Mo (M* =Fe, Ni, Co), soportadas sobre nanotubos de carbono.

Se sintetizaron los nanotubos de carbono (NTC) utilizando un precursor orgánico (α -pineno) a través del método de spray pyrolysis (rocío pirolítico). Posteriormente se impregnaron las nanopartículas bimetálicas directamente sobre los nanotubos de carbono usando un método de radiación por microondas asistido con surfactante. Se secaron y calcinaron las muestras y se prepararon los catalizadores en su estado de sulfuros (activación) mediante un tratamiento en atmósfera reductora.

Los materiales se caracterizaron por diversas técnicas para determinar las fases presentes, los tamaños de partícula y la morfología entre otras propiedades mediante las técnicas de caracterización: adsorción-desorción de nitrógeno (BET), difracción de Rayos-X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia RAMAN de los precursores catalíticos antes de la reacción de HDS. Adicionalmente se determinaron sus propiedades catalíticas en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT). Las cuales se llevaron a cabo en un reactor tipo batch de alta presión a las siguientes condiciones: temperatura de 320° C, presión de 800 psi, agitación constante de 700 rpm.

ABSTRACT

Multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) were synthesized using an organic precursor (α -pinene) by spray pyrolysis method. Subsequently, bimetallic nanoparticles were impregnated directly on the MWCNT by microwave and surfactant assistance. The samples were dried and calcined. The catalysts were activated as sulphides through a reductive atmosphere treatment.

The samples were characterized by different techniques to analyze, the particle size, morphology and other properties using: nitrogen adsorption-desorption (BET), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), temperature-programmed thermogravimetric analyze (TGA). Additionally their catalytic properties were evaluated in the hydrodesulfurization reaction of dibenzothiophene (DBT).

Catalytic properties were evaluated in the HDS reaction of DBT. The reactions were carried out in a batch reactor at high pressure with following conditions: temperature of 320 ° C, pressure of 800 psi, constant agitation of 700 rpm.

The two catalysts tested showed catalytic activity (FeMo > CoMo). It is concluded that the decrease in the catalytic activity of the FeMo catalyst was caused by bimetallic nanoparticles agglomerates that were formed by the possible addition of a higher percentage of metal oxides at the time of impregnation. In the FeMo catalyst was observed a better dispersion of active phase which led to a better catalytic activity in the HDS reaction.

I.- INTRODUCCIÓN

A partir de la refinación del petróleo se obtienen los combustibles utilizados en el transporte. Recientemente se ha reglamentado, de acuerdo a la NOM – 086 [1], emitida por la Secretaría del Medio Ambiente, que el contenido de azufre en diesel y gasolina disminuya a menos de 10 ppm de azufre (ultra bajo azufre UBA). Aunque los niveles de azufre impuestos son benéficos desde el punto de vista ambiental, el lograrlos representará un reto mayor porque la calidad del petróleo crudo disponible está declinando debido a que cada vez se utiliza un mayor porcentaje de crudos pesados en la elaboración de combustibles.

A pesar de que los catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) han mejorado considerablemente gracias al conocimiento acumulado de años de investigación, la solución al problema de obtener petróleo ultra bajo en azufre, con cargas de menor calidad requerirá de un conocimiento más profundo y preciso de la estructura del sitio activo y de su relación con la actividad catalítica.

Uno de los procedimientos para la desulfuración profunda, en la cual se basa éste proyecto de investigación, es el incremento de la actividad catalítica mediante la formulación de mejores catalizadores. De acuerdo a estudios previos los nano-catalizadores presentan mayor cantidad de sitios activos y mayor área superficial que determinan su alta actividad en la reacción de hidrodesulfuración de compuestos refractarios del petróleo. Además, estos materiales nano-estructurados pueden ser incorporados a diferentes tipos de soportes catalíticos.

Con base en investigaciones anteriores y siguiendo la línea en la dirección de reacciones de HDS, en el presente proyecto de investigación se desarrollaron catalizadores a base de nanopartículas de sulfuros bimetálicos soportadas sobre nanotubos de carbono. Los estudios se enfocaron también en conocer el comportamiento de los catalizadores en un proceso de hidrodesulfuración (HDS), lo que permitió conocer su funcionalidad. Para lo cual, los catalizadores fueron evaluados en la HDS del dibenzotiofeno (DBT).

El desarrollo de los estudios propuestos permitió obtener información acerca de la estructura, composición y grado de dispersión de los componentes activos para poderlos relacionar con su comportamiento catalítico en el proceso de HDS. Lo anterior es importante para profundizar acerca de la naturaleza de los sitios activos presentes y contribuir al desarrollo de mejores catalizadores de HDS.

I. 1.- Antecedentes

Actualmente, la investigación en hidrodesulfuración (HDS) para la producción de combustibles limpios se ha convertido en un importante tema de estudio de catálisis ambiental en todo el mundo [2-5].

Las regulaciones ambientales en muchos países exigen la producción de combustibles de transporte ambientalmente más amigables con contenidos de azufre más bajos [2-5]. Al mismo tiempo, en las dos décadas pasadas, la demanda de combustibles de transporte se ha incrementado en la mayoría de los países. Esencialmente, todos estos combustibles se producen a partir del petróleo.

El contenido de azufre en los combustibles es una preocupación ambiental debido a que durante la combustión, éste se convierte en SO_x, el cual no solo contribuye a la lluvia ácida, sino también envenena el catalizador del convertidor catalítico.

Por tal motivo, el proceso de la eliminación profunda del azufre se ha convertido en un problema muy serio en todo el mundo debido a que las especificaciones en las regulaciones impuestas en el contenido del mismo en los combustibles son cada vez más estrictas exigiendo niveles cada vez más bajos, mientras que los contenidos de azufre en los cortes del petróleo son cada vez más altos. Los retos en la producción de combustibles con contenidos ultra bajos de azufre en una manera económicamente factible son una de las principales metas de las refinerías para mejorar las tecnologías existentes y para desarrollar nuevas tecnologías incluyendo catalizadores, procesos y reactores. El desarrollo y aplicación de catalizadores más activos y más estables son de las opciones más deseadas ya que con ello se puede mejorar la productividad e incrementar la calidad del producto sin impactos negativos en el capital de inversión.

Las diferentes maneras de mejorar la eficiencia de un proceso catalítico de HDS pueden incluir: encontrar una fase más activa, usar un método de preparación diferente o aplicar nuevos tipos de soportes [3].

Típicamente, las reacciones de hidrotratamiento son catalizadas por catalizadores de Co(Ni)Mo(W) soportados en alúmina [3]. El origen del uso del soporte de alúmina está relacionado con sus notables propiedades mecánicas y texturales y su relativo bajo costo [5]. Sin embargo, evidencias de una fuerte interacción metal-soporte han impulsado una gran cantidad de investigaciones encaminadas al estudio de nuevos soportes [6].

De los nuevos materiales usados como soportes, los nanotubos de carbono (NTC) han generado mucho interés debido principalmente a sus valores elevados de área superficial específica, así como la alternativa de su funcionalización mediante la depositación de nanopartículas metálicas [7,8], en las paredes externas del nanotubo para obtener materiales híbridos nanotubo/nanopartícula, y aprovechar así, la interacción entre las notables propiedades físicas y químicas de ambos, con el fin de aplicarlos a diversas reacciones catalíticas [9].

El estado del arte del tema muestra que existe un número limitado de estudios aplicando nanopartículas metálicas soportadas en NTC para reacciones de hidrotratamiento [10-16]. Además de lo mencionado previamente, los NTC han generado interés en este ámbito debido a la mínima interacción que se da entre metal y soporte, la poca resistencia para lograr una adecuada sulfuración de los metales y tamaños de poro controlables para reducir el efecto negativo del coque [17].

Los nanotubos de carbono son una forma elemental de carbono, como el diamante, el grafito o los fulerenos, siendo los nanotubos de carbono los de mayor estudio actualmente, por sus excepcionales propiedades físicas, térmicas y mecánicas [18]. Existen diversas técnicas para la síntesis de nanotubos de carbono: descarga de arco [19], ablación láser [20], y depositación química de vapor (CVD) y rocío pirrolítico por mencionar algunas [21]. Actualmente se emplean como fuente de carbón diversos hidrocarburos derivados del petróleo tales como benceno [22], tolueno [23], xileno [24], etileno [25], acetileno [26] y catalizadores metálicos como Fe, Ni ó Co [21].

El método de spray pirolisis o rocío pirrolítico es un proceso derivado del método CVD [27] para la producción masiva de nanotubos que presenta un mejor control y menor costo, esto aunado a el uso de hidrocarburos de origen botánico como fuente de carbón [28, 29] y compuestos organometálicos conocidos como metalocenos [30, 31] para catalizar la reacción de nucleación precedente de las nanoestructuras, hacen de este proceso una opción muy atractiva. El aguarrás, una mezcla natural de terpenos (obtenidos de la destilación de la resina de los pinos, ha sido utilizado para la producción de los NTC. El estado de Michoacán es el principal productor de aguarrás en México [29].

Respecto a la fase activa, generalmente se han utilizado formulaciones bimetálicas de sulfuros de metales de transición en la síntesis de catalizadores para HDS [32]. Mientras que un considerable progreso se ha logrado mejorando las propiedades de los sistemas sulfurados, la naturaleza de la fase activa ha permanecido sin cambios significativos durante décadas [33, 34] y actualmente no hay duda de que las fases más usadas son Mo(W)S_2 decoradas con cobalto o níquel.

Tomando como referencia lo anteriormente mencionado y con base en investigaciones previas, en el presente proyecto se propone sintetizar nanopartículas bimetálicas de sulfuros de M^*Mo ($\text{M}^* = \text{Fe, Ni, Co}$) utilizando como soporte nanotubos de carbono (NTC) que serán obtenidos de fuentes botánicas.

I.1.1.- Normatividad mexicana e internacional para los límites máximos permisibles de azufre (S) en combustibles.

En el panorama mundial, en Europa desde 2005 los límites en gasolina deberán de ser de 30-50 ppm; en Estados Unidos de América el contenido de azufre total en gasolina fue reducido a 15 ppm en 2006, y en Alemania el límite de sulfuros en gasolina diesel debe ser inferior a las 10 ppm. [34]

En México, la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece los siguientes límites máximos permisibles en diferentes derivados de petróleo, los cuales se resumen en la tabla 1.1 [35,36].

Producto	contenido de azufre (% en peso)
Magna-sin, zonas metropolitanas	0.10
Nova plus	0.15
Diesel sin	0.05
Diesel industrial	0.50
Gasóleo industrial	2.00
Gas Natural	0.32
Gas licuado de petróleo gas LP	0.14
Turbosina	0.30

Tabla 1.- Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la norma oficial mexicana NOM-086- SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.

I. 2.- Justificación del proyecto

La industria de la refinación del petróleo está enfrentando un reto para cumplir las nuevas y cada vez más estrictas especificaciones para la producción de combustibles de transporte limpios y de alta calidad. Actualmente, los catalizadores empleados en la etapa de hidrotratamiento del petróleo es cada vez más difícil que puedan cumplir con estas nuevas normas, por lo que es de mucha importancia desarrollar nuevos y mejores catalizadores. Es por esta razón que la investigación en catalizadores para hidrosulfurización (HDS) se ha convertido en un importante tema de estudio en catálisis ambiental en todo el mundo. La síntesis de nanopartículas bimetalicas soportadas sobre nanotubos de carbono abre un panorama de aplicaciones muy amplio en diferentes áreas. Los conocimientos que se generen con los estudios propuestos tendrán gran importancia en la creación de bases científicas para la preparación de mejores catalizadores de HDS, así como para la industria petrolera, permitiendo el procesamiento profundo de los cortes pesados del petróleo, mejorando así la calidad de los combustibles y el disminuir la contaminación ambiental.

I. 3.- Objetivos

I. 3. 1.- General

El objetivo de este trabajo es la síntesis de nanopartículas de sulfuros bimetálicos de M*Mo (M*= Fe, Ni, Co) soportadas sobre nanotubos de carbono y estudiar su aplicación en la reacción de HDS.

I. 3. 2.- Específicos.

- a) Sintetizar los NTC utilizando un precursor orgánico (α -pineno) a través del método de spray pyrolysis (rocío pirolítico).
- b) Preparar las nanopartículas bimetálicas directamente incorporadas sobre los nanotubos de carbono usando un método de radiación por microondas asistido con surfactante.
- c) Preparar los catalizadores en su estado de sulfuros (activación) mediante un tratamiento en atmósfera reductora.
- d) Evaluar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores con el propósito de indagar acerca del grado de dispersión de las partículas metálicas, del tipo de sitio activo, propiedades texturales y propiedades electrónicas de los catalizadores. Lo anterior se llevará a cabo mediante las siguientes caracterizaciones: isothermas de adsorción-desorción de N₂ (SBET), difracción de rayos X (DRX).
- e) Evaluación de las propiedades catalíticas en la reacción HDS del DBT. Las cuales se llevarán a cabo en un reactor tipo batch de alta presión a las siguientes condiciones: temperatura de 320°C, presión de 800 psi, agitación constante de 700 rpm.

- f) Establecer y explicar la relación entre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores, en base a los resultados que se obtengan mediante las técnicas de caracterización propuestas.

I. 4.- Hipótesis

La incorporación de nanopartículas bimetálicas de M*Mo (M* = Fe, Ni, Co) en la superficie de los nanotubos de carbono provocará la formación de fases activas con poca interacción entre metal y soporte, adecuada dispersión y grado de sulfuración, lo cual tendrá un efecto significativo en las propiedades catalíticas al evaluarse en la reacción HDS de DBT.

II.- FUNDAMENTO TEORICO

II. 1.- Crisis del Petróleo

El petróleo es un compuesto químico complejo en el que coexisten partes sólidas, líquidas y gaseosas. Lo forman, por una parte, compuestos denominados hidrocarburos, formados por átomos de carbono e hidrógeno y, por otra, pequeñas proporciones de nitrógeno, azufre, oxígeno y algunos metales. Se presenta de forma natural en depósitos de roca sedimentaria y sólo en lugares en los que hubo mar [38].

Actualmente, la cantidad de petróleo en los yacimientos petrolíferos está disminuyendo como consecuencia de la creciente demanda a nivel mundial de sus productos. Por otro lado, la cantidad de crudos ligeros del petróleo es cada vez menor y la industria de la refinación del petróleo se ve en la necesidad de utilizar los crudos pesados, los cuales por su naturaleza contienen un mayor número de “impurezas” [39, 40].

La calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. Por esta razón con frecuencia los entes reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar por ley o resolución, las especificaciones de calidad mínima para los combustibles. Los estándares sobre calidad del

hidrodesaromatización (HDA), hidrogenación de compuestos olefínicos (HID) y reacciones de ruptura catalítica o hidrocraqueo (HCK). [44,45]

La dificultad de las reacciones que comprende el HDT está relacionada con el carácter refractario de las moléculas presentes. Moléculas complejas son más refractarias y por lo tanto menos reactivas. La reactividad decrece con el incremento del tamaño molecular y varía dependiendo de si R es un alifático o un grupo aromático.

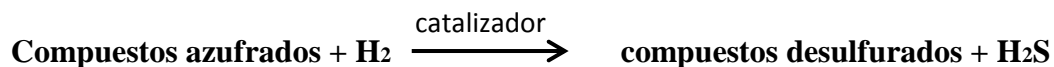
El consumo de hidrógeno constituye un factor muy importante en los esquemas de refinación. Los catalizadores y los procesos correspondientes deben ser capaces de hacer selectivamente la HID o la hidrogenólisis, o una proporción bien definida de cada una que dependerá de los requerimientos y del tipo 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 o las condiciones del proceso, influyen en la forma y en la alteración de la actividad y selectividad del catalizador.

II. 3.- Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso destinado a eliminar el azufre que se encuentra en las fracciones del petróleo, luego de diversos procesos, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, reformado, o desintegración catalítica.

La hidrodesulfuración es la reacción catalítica de moléculas azufradas con hidrógeno cuyo objeto es el de saturarlas y al mismo tiempo remover el heteroátomo de azufre, mediante el rompimiento del enlaces C-S e hidrogenación, dando como productos compuestos desulfurados (hidrocarburos) y H₂S, sin alterar significativamente el peso molecular promedio de la carga [46-47].

La reacción de HDS se expresa de manera general como sigue:



Las reacciones de HDS son termodinámicamente exotérmicas (10 a 20 Kcal por átomo de H₂ consumido) e irreversibles [47]. Las redes de reacción comunes en los compuestos

azufrados incluyen una vía de hidrogenación (la hidrogenación es reversible), y una vía de hidrodesulfuración directa.

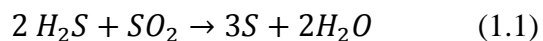
Este azufre se encuentra combinado formando componentes químicos que, de ser encontrados en los combustibles en el motor en el momento de la combustión, este se corroería y al mismo tiempo, al ser expulsados los gases, contaminarían el ambiente.

El nivel de hidrodesulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el H_2S debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador [48,49].

El principio en el que se basa la HDS, es que los enlaces C-C y C-H son más estables que los enlaces C-S, por lo tanto los primeros son atacados más rápidamente por el hidrógeno.

En presencia del catalizador de óxidos metálicos, (Mo_2O_3 , Co_2O_3), la mezcla del gas y el crudo reacciona, de manera que los compuestos aromáticos de azufre y oxígeno se transforman respectivamente en ácido sulfhídrico, metales libres y agua, mientras que las oleofinas se hidrogenan y pasan a convertirse en hidrocarburos con saturación limitada de aromáticos. Así, y aunque la principal función del hidrotreatmento es la desulfuración del crudo se pueden llevar a cabo también desnitrogenaciones, desoxidaciones, deshalogenaciones, hidrogenaciones y craqueos de hidrocarburos [50].

Una vez detenida la reacción, los metales permanecen en la superficie del catalizador, mientras que el resto de los productos son extraídos del reactor. Este efluente es enfriado antes de llegar a un separador, donde se separa el crudo tratado del gas rico en hidrógeno. En una columna de rectificación se agota el crudo de cualquier sulfuro de hidrógeno remanente y de las colas ligeras, y el gas se trata para eliminar el sulfuro de hidrógeno mediante un proceso Claus [51].



La principal ventaja de este tratamiento radica en su poca selectividad, de forma que se desulfura un amplio rango de tipos de compuestos orgánicos azufrados, y el elevado grado de conocimiento e implantación de ésta técnica.

II. 3.1.- Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT).

Las vías de reacción en la HDS de DBT son conocidas y aceptadas por la comunidad especialista. Desde 1980, Houalla y col. [37] propusieron la red de reacción generalmente aceptada para HDS de DBT (figura 1).

La red propuesta presenta dos vías paralelas de reacción. Una que involucra la ruptura de los enlaces C-S conservando la aromaticidad de los anillos y produciendo bifenil (BF) que posteriormente procede de acuerdo al esquema propuesto en la figura 1. En catalizadores de CoMo esta vía aporta un 80 % de la velocidad global de HDS [52], Por otro lado la segunda vía es la de hidrogenación (HID) donde el heteroátomo se conserva pero uno de los anillos aromáticos se hidrogena para producir tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT). Este par de compuestos reaccionan vía ruptura de enlaces C-S y una segunda HID, para producir ciclohexilbenceno (CHB) que es el producto donde convergen las dos vías ya mencionadas.

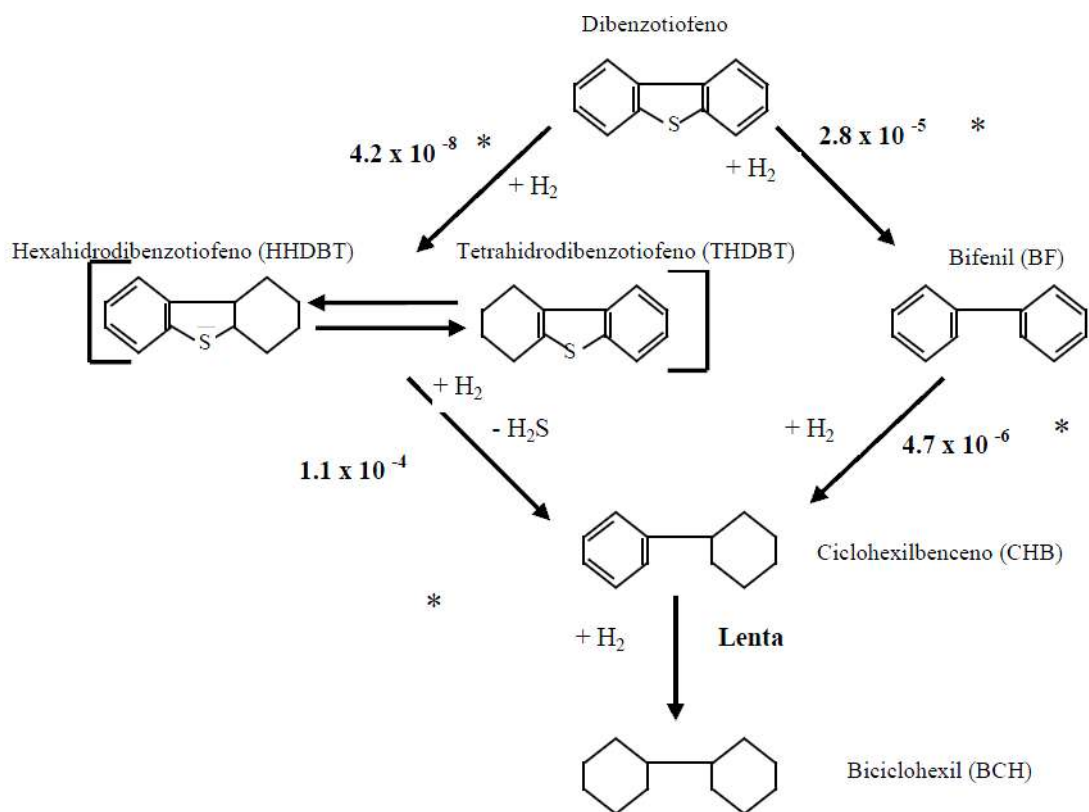


Figura 1.- Mecanismo de HDS del DBT, (CAT=catalizador).

Se han realizado diversos estudios sobre la cinética de la HDS de DBT y la mayoría han encontrado que la velocidad se expresó por medio de ecuaciones siguiendo las suposiciones de Langmuir–Hinshelwood. La velocidad observada en la reacción de HDS de DBT también puede ser representada por una ecuación de pseudo primer orden [53].

El mecanismo de reacción de HDS de DBT no ha sido tan ampliamente estudiado como el de otras moléculas más simples (como el tiofeno) y existen todavía algunas preguntas sin responder al respecto, sobre todo en lo que se refiere la forma de adsorción de la molécula y al tipo y cantidad de sitios involucrados en la reacción.

Para tener una idea del proceso de hidrodesulfuración, se ha llevado a cabo la HDS de compuestos modelo que sean representativos de las fracciones del petróleo, por ejemplo, el tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno y el 4,6-dimetildibenzotiofeno [54,55,56,57,58]. Es importante mencionar que la reactividad

de los compuestos puede cambiar dependiendo de las condiciones de reacción, la complejidad de la molécula y el tipo de catalizador utilizado [59].

En experimentos realizados a alta presión, el DBT es uno de los compuestos menos reactivos en fracciones de más alto punto de ebullición de los crudos. Debido a que el DBT se encuentra disponible a nivel comercial, este compuesto es un modelo adecuado para caracterizar la química de HDS de compuestos heterocíclicos que contienen azufre, además de que aproximadamente el 95% de los compuestos de azufre que se encuentran presentes en el petróleo tienen una reactividad igual o menor que el DBT.

Los tipos de compuestos organosulfurados presentes en el petróleo son los mercaptanos (RSH), sulfuros (RSR), disulfuros (RSSR), varios tiofenos y derivados de tiofenos predominantes en las fracciones pesadas.

II.4.- Catálisis

La catálisis es el proceso a través del cual se incrementa la velocidad de una reacción química. El proceso de catálisis implica la presencia de una sustancia que, si bien es cierto, es parte del sistema en reacción, la misma se puede llevar a cabo sin la primera. Esta sustancia se llama catalizador.

El catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción, reaccionando, regenerándose y que puede ser recuperado al final de la reacción (el catalizador se fragmenta en pequeñas partículas para acelerar el proceso). Si retarda la reacción se llama inhibidor.

II.4.1.- Catálisis Heterogénea.

La catálisis heterogénea es el área del conocimiento que trata del estudio de los fenómenos fisicoquímicos que ocurren cuando un material extraño (catalizador) actúa sobre otras sustancias (reactantes) que se le aproximan a su campo de fuerzas superficiales externas,

afectando en ellas su velocidad (actividad) y dirección (selectividad) de transformación en los diferentes productos viables termodinámicamente.

En la catálisis heterogénea el catalizador que actúa se encuentra en una fase diferente a la de los reactantes y productos.

Pasos de una reacción catalítica	
1.-	Transferencia de masa (difusión) del o los reactivos (por ejemplo especie A) del seno del fluido a la superficie externa de la partícula del catalizador.
2.-	Difusión del reactivo de la boca del poro, a través de los poros del catalizador, hacia la vecindad inmediata de la superficie catalítica interna.
3.-	Adsorción del reactivo A sobre la superficie del catalizador
4.-	Reacción sobre la superficie del catalizador. (Por ejemplo $A \rightarrow B$)
5.-	Desorción de los productos (por ejemplo B) de la superficie.
6.-	Difusión de los productos del interior de la partícula a la boca del poro en la superficie externa
7.-	Transferencia de masa de los productos de la superficie externa de la partícula al seno del fluido.

Tabla 3.- Pasos de reacción catalítica heterogénea.

II.4.2. El catalizador

La situación más común en la práctica, de la catálisis heterogénea, es que el catalizador corresponde a un material sólido y los reactantes a fluidos que entran en contacto con la superficie externa del catalizador.

Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción que avanza hacia el equilibrio, sin ser consumido en el proceso. El concepto fundamental, derivado desde el punto de vista químico de un catalizador, es que una reacción involucra procesos cíclicos en los cuales sobre un sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactantes y productos intermedios, a partir del cual se desprenden los productos y así se restaura el sitio activo original y continúa el ciclo.

Es de vital importancia aclarar que un catalizador no puede cambiar la conversión al equilibrio, determinada por la termodinámica química, y su papel está restringido a la aceleración de la velocidad de una determinada reacción, o a la inhibición de reacciones no deseadas.

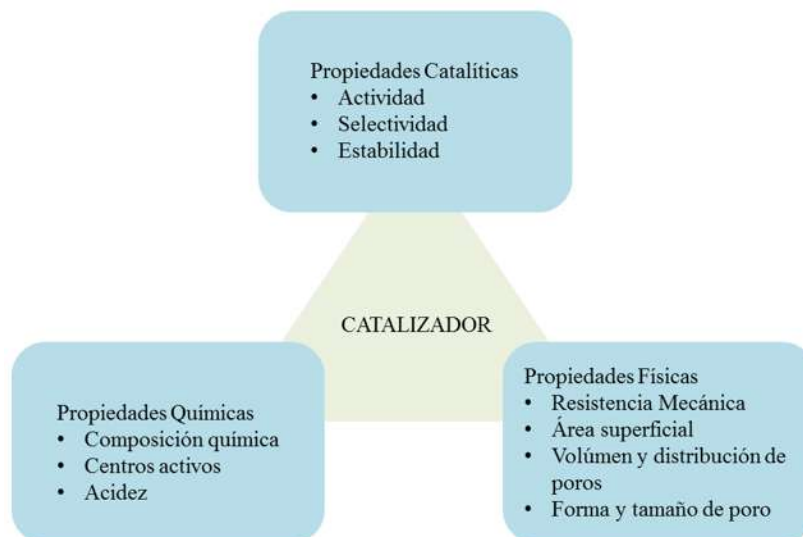


Figura 2.- Propiedades de un catalizador.

Tipos de catalizadores

Los catalizadores pueden ser: porosos, tamices moleculares, monolíticos, soportados y no soportados.

Poroso: Es el catalizador que contiene un área considerable debido a sus poros, ejemplos: el platino sobre alúmina (utilizado para la reformación de naftas de petróleo para tener octanajes altos), el hierro (utilizado en síntesis de amoníaco), el níquel Raney (empleado para la hidrogenación de aceites vegetales y animales).

Tamices moleculares: En estos materiales los poros son tan pequeños que solo admiten moléculas pequeñas, pero impiden la entrada de las de gran tamaño, y se derivan de sustancias naturales, como ciertas arcillas y zeolitas, o bien son totalmente sintéticos como es el caso de algunos aluminosilicatos cristalinos. Estos tamices constituyen la base de catalizadores altamente selectivos; los poros controlan el tiempo de residencia de diversas moléculas cerca de la superficie catalíticamente activa, hasta un grado que en esencia permite que sólo las moléculas deseadas reaccionen.

Monolíticos: Estos pueden ser porosos o no porosos, se emplean en procesos donde son importantes la caída de presión y la eliminación de calor.

Soportados: Es cuando el catalizador consta de diminutas partículas sobre un material activo dispersado sobre una sustancia menos activa llamada soporte, con frecuencia, el material activo es un metal puro o una aleación metálica.

No soportados: Es cuando no consta de esas diminutas partículas mencionadas en el catalizador soportado solo para diferenciar uno de otro.

II.4.3.- Componentes de un catalizador

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro masivo (el agente activo sólo), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son el agente activo, el soporte y el promotor.



Figura 3.- Diagrama de los componentes de un catalizador y sus respectivas funciones.

II.4.3.1.- Agente activo

Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química. Los agentes catalíticos pueden ser: conductores metálicos, aislantes y semiconductores.

Los agentes activos depositados sobre la superficie de un soporte son por lo general metales y semiconductores, mientras que los catalizadores no conductores son comúnmente no soportados.

Los catalizadores metálicos son principalmente metales que pueden formar óxidos, los cuales son factibles de reducir. Estos catalizadores funcionan con gran efectividad en las reacciones de hidrogenación y oxidación.

Los aislantes (óxidos metálicos no conductores), que actúan con un mecanismo muy diferente al de conductores o semiconductores, debido a su falta de conductividad, se caracterizan por su acidez y son efectivos para catalizar reacciones de craqueo, polimerización, alquilación, isomerización y deshidratación-hidratación. En general, los aislantes son irreductibles. Los semiconductores presentan variación proporcional en su conductividad eléctrica de acuerdo con la temperatura; catalizan efectivamente reacciones similares a las catalizadas por metales nobles o de transición.

II.4.3.2.- Soporte

Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo. Además de aumentar la superficie activa del catalizador, el soporte puede tener otras virtudes valiosas entre las cuales cabe destacar las siguientes: mejora la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de la alta temperatura; facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y la elevación de la temperatura en el interior de las pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador; mejora las características mecánicas.

Los soportes sólidos usados en catálisis poseen en el interior de las partículas unitarias, cavidades que reciben el nombre de poros. Estos poros se clasifican de acuerdo a su tamaño en tres grandes grupos:

Clasificación de poros de acuerdo a su tamaño	
Diámetro (nm)	Clasificación
> 50	Macroporos
>2 y <50	Mesoporos
<2	Microporos

Tabla 4.- Tipo de poros de acuerdo a su tamaño.

II.4.3.3.- Promotor

Es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objeto de mejorar sus propiedades catalíticas. Dichas sustancias son poco activas, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación. No siempre es posible explicar exactamente la acción del promotor; si bien en algunos casos se ha observado intervención de tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido, en otros casos ha sido del tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactantes y catalizador. Los promotores se clasifican como promotores físicos o químicos. Los aditivos que se utilizan para mantener la integridad física del soporte y/o del agente catalítico depositado se llaman promotores físicos. Cuando el aditivo aumenta la actividad intrínseca del agente catalítico se denomina promotor químico. Los promotores se pueden agregar durante la preparación del catalizador o durante la reacción.

II.5.- Desactivación

La mayoría de los catalizadores no mantienen su actividad al mismo nivel por periodos indefinidos, sino que experimentan desactivación, es decir, la actividad catalítica disminuye con el transcurso del tiempo. La desactivación del catalizador en ocasiones se debe a:

1. El fenómeno de envejecimiento, el cual puede ser, por ejemplo, un cambio gradual en la estructura de la superficie del cristal.
2. Envenenamiento que consiste en formación irreversible de depósitos sobre la superficie del sitio activo.
3. Contaminación o coquificación, que es la formación de depósitos de carbono o de otro material sobre toda la superficie.

La desactivación puede ser muy rápida, como en el proceso de desintegración catalítica de naftas de petróleo, donde la coquificación del catalizador requiere que éste sea retirado en pocos minutos de la zona de reacción. En otros procesos el envenenamiento puede ser muy lento, como en los catalizadores de escape automotriz, los cuales gradualmente acumulan cantidades diminutas de plomo, aunque se utilice gasolina sin plomo, debido a los residuos de plomo en los tanques de almacenamiento de gasolina en las estaciones de servicio.

II.6.- Selección de un catalizador

Hay varias maneras de ordenar o clasificar las sustancias catalíticas sólidas, pero ninguna es totalmente satisfactoria. Por ejemplo, los catalizadores óxidos se pueden dividir en dos grupos según su estructura. Si la estructura es iónica y los átomos de oxígeno se pueden transferir realmente hacia o desde el enrejado, la sustancia puede ser un buen catalizador para reacciones de oxidación parcial, y un mecanismo de oxidación – reducción “rédox” entra a tomar parte.

El segundo grupo lo conforman los catalizadores de deshidrogenación en los cuales el oxígeno es más fuertemente enlazado y el óxido no debe ser reducible hasta metal por hidrógeno a la temperatura de reacción. Por tanto, los óxidos apropiados para reacciones de oxidación parcial no son adecuados para reacciones de deshidrogenación.

II.7.- Características deseables del catalizador

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad.

II.7.1.- Actividad catalítica

La actividad catalítica se refiere a la velocidad a la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico y puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. La actividad puede incrementarse usualmente elevando la temperatura, aunque de esta manera se puede acortar la vida del catalizador o incrementar reacciones indeseables.

II.7.2.- Selectividad del catalizador

La selectividad es una medida de la extensión a la cual el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más de los productos deseados. Varía usualmente con la presión, temperatura, composición de los reactantes, extensión de la conversión y naturaleza del catalizador, y por lo cual se debe hablar de la selectividad de una reacción catalizada bajo condiciones específicas.

La selectividad se define como el porcentaje de reactante consumido que forma los productos deseados.

El rendimiento es un término usado industrialmente que se refiere a la cantidad de producto que se forma por cantidad de reactante que se consume en la operación global del reactor.

II.7.3.- Estabilidad

La estabilidad es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento (meses o años según el tiempo de reacción).

II.8.- Catalizadores para HDS

Los catalizadores más utilizados en la HDS son óxidos de Co (o Ni) y Mo (o W) soportados en alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), que previo a su uso son activados mediante una corriente de H_2S o con algún compuesto que sea capaz de producir H_2S , como el CS_2 o algún gasóleo ligero [60]. Los contenidos totales de Co y Mo varían alrededor de 4 y 14 % en peso respectivamente para dar un total de entre 10 y 20 % en peso; el Co y/o Ni son conocidos como promotores del catalizador [34-36]. Los catalizadores industriales tienen otros compuestos adicionales a los ya mencionados. Las partículas catalíticas son extruidos que miden de 1.5 a 5 mm, su forma puede ser cilíndrica, trilobular, etc.

II.9.- Catalizadores soportados

Los catalizadores soportados consisten de cristalitas de metal dispersos sobre la superficie interna de los poros del soporte. El carbón activado, tamices moleculares y óxidos inorgánicos, tales como la alúmina y la sílica son comúnmente usados como soportes catalíticos. Los metales utilizados en estos catalizadores pertenecen generalmente a los grupos de transición de la tabla periódica, siendo los más empleados el platino y el paladio.

Los catalizadores soportados están involucrados en diferentes campos, tales como la industria petroquímica, refinación del petróleo, convertidores catalíticos e industrias de química fina. Son preparados principalmente mediante tres procesos generales: mezclado, impregnación o precipitación. El proceso de impregnación es el más sencillo y económico,

además de producir catalizadores con una determinada distribución del agente activo a lo largo del soporte.

II.10.- Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito o los fulerenos. Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna. Los nanotubos conformados como si las esquinas de un folio se uniesen por sus extremos formando un canuto, se denominan nanotubos monocapa, o SWNTs (Single-Walled Nanotubes). Existen también nanotubos cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos, incluidos unos dentro de otros a modo de "muñecas matriuska" y lógicamente de grosores crecientes desde el centro a la periferia. Estos últimos son los nanotubos multicapa o MWNTs (Multi-walled Nanotubes). Se conocen derivados en los que el tubo está cerrado por media esfera de fullereno, y otros que no están cerrados [37].

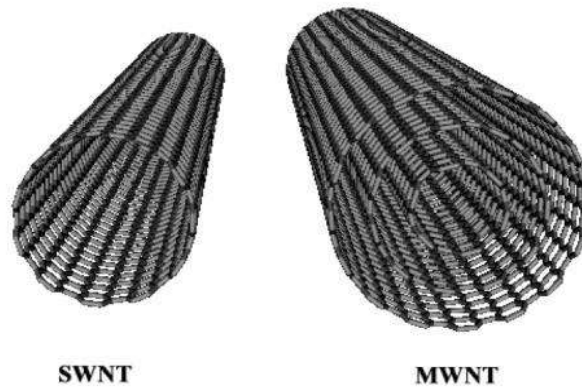


Figura 4.- NTC de monocapa (SWNT) y NTC de pared múltiple (MWNT).

Los nanotubos están siendo estudiados activamente, como los fulerenos por su interés fundamental para la química y por sus aplicaciones tecnológicas. Es, por ejemplo, la primera sustancia conocida por la humanidad capaz de sustentar indefinidamente su propio peso, una condición necesaria para la construcción de un ascensor espacial.

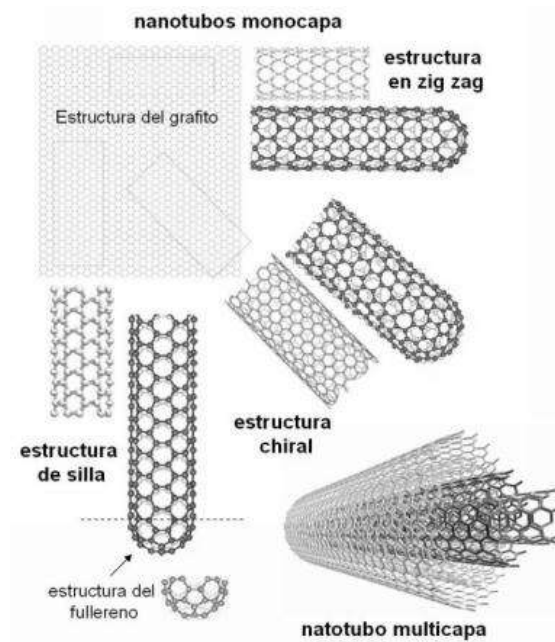


Figura 5.- Diferentes estructuras de los NTC.

II.10.1.- Métodos de producción de NTC

Deposición química de vapor (CVD).

En la CVD, normalmente se prepara un sustrato con una capa de metal, como el níquel, cobalto, oro o una combinación de estos. Las nanopartículas de metal se pueden producir también, por otros medios incluidos la reducción de óxidos o soluciones de óxidos sólidos. Los diámetros de los nanotubos que van a formarse por crecimiento controlado, están relacionados con el tamaño de las partículas de metal. Este tamaño se puede controlar por deposición de patrones (o mascaradas de metal), o por la adición de agua fuerte sobre la capa de metal. El sustrato se calienta aproximadamente a unos 700 °C.

Para iniciar el crecimiento de nanotubos, se mezclan dos gases en el reactor. Un gas de proceso tal como amoníaco, nitrógeno, hidrógeno y otro gas que se usa como fuente de carbono; así como acetileno, etileno, etanol, metano, etc. Los nanotubos crecen en el lado del catalizador de metal. El gas que contiene carbono se rompe sobre la superficie de las

partículas catalíticas, y el carbono es transportado a los límites de la partícula, donde se forman los nanotubos. Las partículas catalíticas pueden permanecer sobre las puntas de crecimiento de los nanotubos durante el proceso de crecimiento, o continuar sobre la base del nanotubo, dependiendo de la adhesión entre las partículas catalíticas y el sustrato.

CDV es un método muy frecuente para la producción comercial de nanotubos de carbono.

De los métodos desarrollados para la síntesis de nanotubos, la técnica CVD se muestra la más prometedora para la escala industrial en términos de relación precio/unidad. Hay ventajas adicionales para la síntesis de nanotubos por CVD. De los diferentes métodos de obtención de nanotubos, CVD es la única técnica capaz de lograr un crecimiento directamente sobre un sustrato determinado. Sin embargo, en las demás técnicas, los nanotubos deben ser recopilados posteriormente. Los lugares de crecimiento son controlables por deposición cuidadosa de un catalizador. Además de que el crecimiento de los NTC se observa de forma vertical.

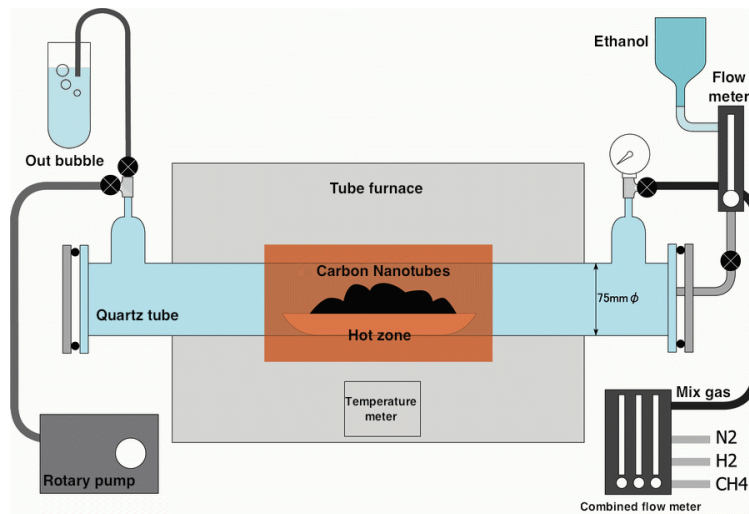


Figura 6.- Síntesis de NTC por medio de la CVD.

Método Spray Pirólisis:

El método de Spray pirólisis es una variante del método de deposición química de vapor. La variante que presenta es que tanto el catalizador como la fuente de carbono son mezcladas de manera separada, para posteriormente ser introducidas al horno. Se utiliza un inerte como gas de arrastre y un nebulizador, el cual genera la nube de vapor que recorre el

tubo de cuarzo a temperaturas de 800 °C. La síntesis de nanotubos de carbono por esta técnica es esencialmente un proceso de dos etapas, en una primera etapa se preparan los catalizadores y en una segunda etapa se crecen los nanotubos. Los catalizadores son preparados generalmente dispersando nanopartículas de un metal de transición sobre un sustrato. En la siguiente etapa (el catalizador ha de estar ya en todo momento en atmósfera controlada libre de aire), se introduce en el sistema la fuente de carbono para producir el crecimiento de los nanotubos. Las temperaturas utilizadas para la síntesis de nanotubos por CVD se hallan generalmente comprendidas entre 650 y 900°C. Suele emplearse un reactor tubular, introducido en un horno eléctrico, para llevar a cabo ambas etapas, pasando de una a otra mediante los flujos de gases y las temperaturas.



Figura 7.- Síntesis de NTC por método Spray Pirólisis

II.11.- Catalizadores con base en sulfuro de Mo

Como ya se mencionó antes, los catalizadores convencionales para hidrotratamiento son los constituidos por Mo o W y promovidos con Co o Ni. Las estructuras de las fases activas son todavía materia de debate y grandes avances se han logrado en tal tópico. La mayoría de los estudios con HRTEM mostraron que el MoS_2 adquiere forma hexagonal.

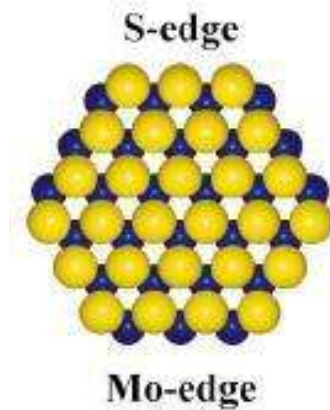


Figura 8.- Estructura hipotética del MoS_2 como hexágono mostrando el extremo de S y el extremos de Mo

Sin embargo, recientes estudios con STM (scanning tunneling microscopy) muestran que la forma de las nano-partículas de MoS_2 es triangular [figura 9 (a) y (b)]. Lauritsen y col. señalan que las placas de MoS_2 tiene dos tipos de extremos: extremos de azufre y extremos de Mo, como se aprecia en la figura (8). La forma triangular es debida principalmente a que los extremos de azufre son más estables que los de molibdeno. [39]

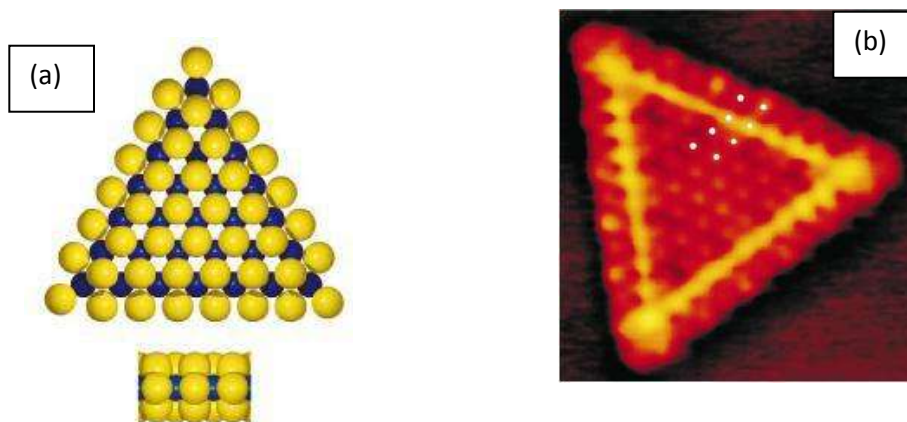


Figura 9.- a) Estructura triangular hipotética del MoS_2 Las esferas claras son S, las oscuras Mo.
b) imagen obtenida por STM.

Aparentemente, la morfología general y la fase en el catalizador de Mo no cambian sustancialmente cuando se agrega Co o Ni como promotor, el Mo se observa como MoS₂ y la forma de la placa es a grandes rasgos, la misma que cuando no se tiene promotor. Sin embargo también se ha demostrado por STM que al agregar Co al MoS₂ las placas pasan de forma triangular a forma hexagonal truncada como se observa en las figuras 10 a) y b).

Las imágenes de STM no sólo ayudaron a observar la morfología de la fase activa, sino que también ayudaron a observar la posición del promotor; algunos autores ya habían propuesto que el Co se posicionaba en los extremos de las placas del MoS₂. Las imágenes de STM son la primera evidencia directa de la posición del promotor. En todo caso se supone que la conformación del promotor y el sulfuro de molibdeno resultan en una combinación de fases que desarrollan mejor actividad [36].

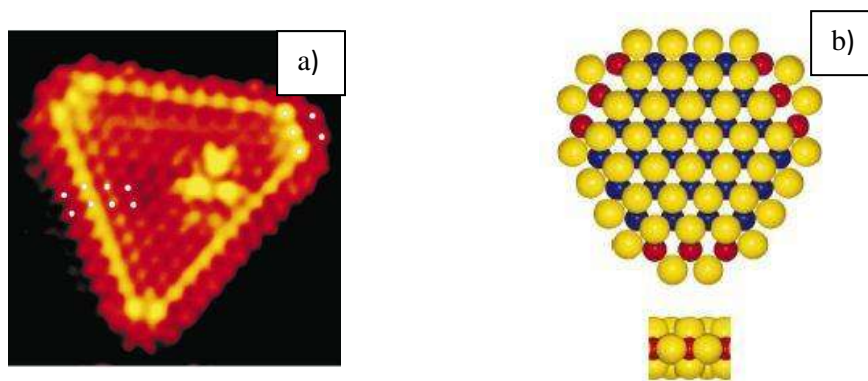


Figura 10.- a) Imagen de STM de MoS₂ con Co, b) Estructura hipotética de MoS₂ con Co. Las esferas claras son S, las oscuras Mo y las oscuras con punto blanco Co [40].

III. METODOLOGÍA

III.1.- Síntesis de los NTC de pared múltiple

Los nanotubos de carbono de multicapas se forman dentro de un tubo de cuarzo al llevarse a cabo dos reacciones, una homogénea, la cual es la pirólisis de una mezcla metaloceno/solución a través de un vaporizador en un horno de reacción (Horno tubular eléctrico, marca BI Barnsteadl Thermolyne, modelo 21100) y la otra es una reacción

heterogénea que se lleva a cabo dentro del horno. Se utiliza una bomba peristáltica para mantener un nivel constante en el nebulizador de 4 cc y el llenado del mismo.



Sistema de rocío pirólisis utilizado



Solución ferroceno y alfa-pineno

Figura 11.-Producción de NTC por rocío pirolítico.

a) Sistema rocío pirolítico y b) ferroceno en solución con alfa-pineno.

Los nanotubos de carbono de multicapas se sintetizaron por el método de rocío pirolítico, el cual es una modificación del método CVD (depositación química de vapor). Las ventajas del método rocío pirolítico son una producción a gran escala de NTC respecto al CVD y el bajo costo del mismo.

El sistema utilizado para la síntesis consiste en un tubo de cuarzo de aproximadamente 24 cm de largo y 0.9 cm de diámetro interior, el cual se encuentra sujeto a un sistema neumático utilizado como atomizador de la solución. Como medio de calentamiento fue usado un horno cilíndrico Thermolyne 1200, programado a 800 °C, a presión atmosférica, dentro de éste se introdujo el tubo de cuarzo.

Se preparó una solución consistente en 25 mL de alfa-pineno (Aldrich, 98.00%) y 1.00 g de ferroceno (Aldrich, 98.00%), el ferroceno es un compuesto que tiene la función de formar una capa fina de nanopartículas metálicas que actúan formando núcleos para el crecimiento de nanoestructuras de carbono. La alimentación en el nebulizador se mantuvo constante a 4 cm³. Como gas de arrastre, se usó argón (99.99 % Praxair), la tasa de flujo del gas se reguló a 83.33 cm³/s.

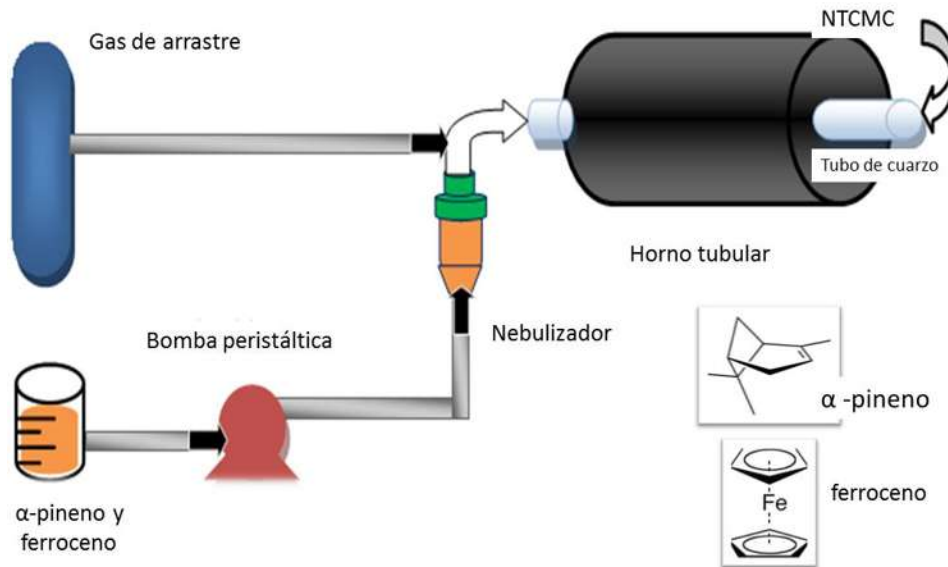


Figura 12.- Esquema de la síntesis de nanotubos



Sistema rocío pirolítico en funcionamiento



Tubo de cuarzo con los NTC en su interior

Figura 13.- Producción de NTC a nivel laboratorio.

En el interior del tubo de cuarzo se llevan a cabo dos reacciones, una homogénea, la cual es la pirólisis de la mezcla ferroceno/alfa-pineno, a través de un vaporizador en un horno tubular y la otra es una reacción heterogénea que se lleva a cabo dentro del horno.

Una vez consumida la mezcla de alfa-pineno/catalizador, el horno se enfría bajo flujo del argón hasta alcanzar la temperatura ambiente. La película de NTC formada se removió mecánicamente con una espátula de longitud adecuada.

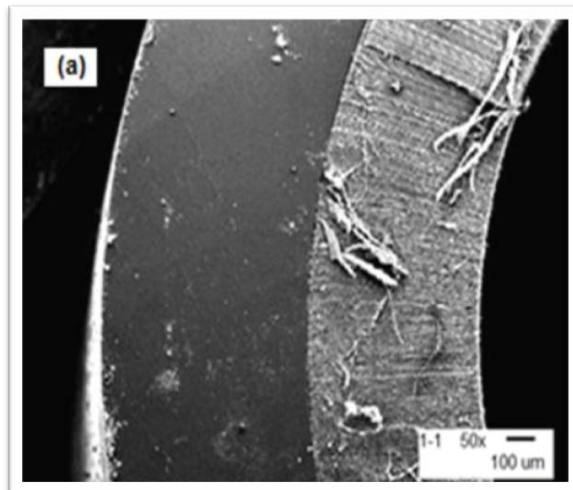


Figura 14.- Vista transversal del tubo de cuarzo con el crecimiento de los NTC.

III.2.- Purificación y funcionalización de los NTC

Los NTC se purificaron mediante tres etapas de lixiviación en medio ácido, con el objetivo de eliminar las partículas de hierro y carbón amorfo presentes en las capas externas de los NTC, además de formar grupos carboxílicos en la superficie de los NTC para lograr su dispersión en agua.

III.2.1.- Primer Etapa de lixiviación

En esta etapa se utilizó ácido clorhídrico concentrado (37.5 % en peso), el cual se incorporó a la muestra de NTC obtenidos previamente, se colocaron en un equipo ultrasónico ULTRASONIC CLEANER de 100 Watts de potencia durante cuatro horas, con el objetivo de mejorar la dispersión del ácido.

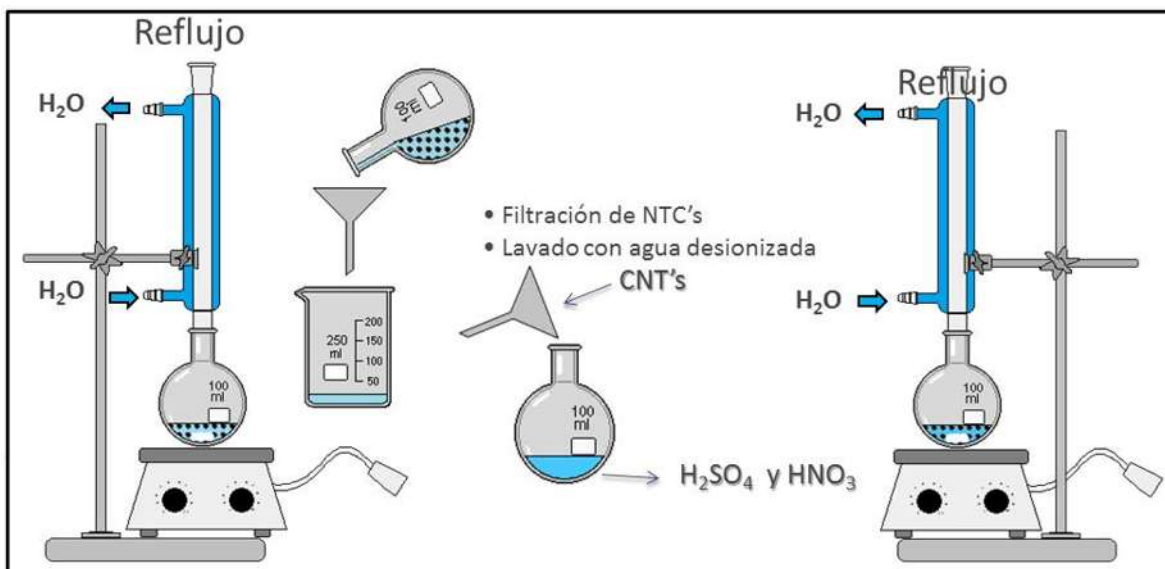


Figura 15.- Tratamiento mediante ácidos para la purificación y funcionalización de los NTC.

III.2.2.- Segunda Etapa de lixiviación

La muestra anterior se depositó en un matraz bola a reflujo durante ocho horas en ácido nítrico concentrado (37.5% peso), con el objetivo de eliminar nitratos de hierro y hierro remanente de la superficie de los NTC.

III.2.3.- Tercera Etapa de lixiviación (funcionalización del soporte)

En esta etapa se busca acortar la longitud de los NTC y formar los enlaces –COOH. Cuando se funcionaliza se incorporan grupos carbonilo –COOH en la superficie de los NTC, los cuales tienen como característica una densidad electronegativa alta, $\rho^{(-)}$, o sea, muchos electrones. De este modo, cualquier nanopartícula positiva (+), se enlazará o será atraída muy fácilmente.

La muestra se deposita nuevamente en un matraz bola en combinación de una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico concentrado. Nuevamente se realiza el reflujo por un lapso de cuatro horas. Posterior a este procedimiento, las muestras de NTC fueron filtrados y lavados repetidamente con agua destilada hasta que el filtrado alcance un pH neutro.

Posteriormente, los NTC se depositaron en vidrios de reloj y se introdujeron en un horno a 120 °C por 24 h, con el fin de secar las muestras.

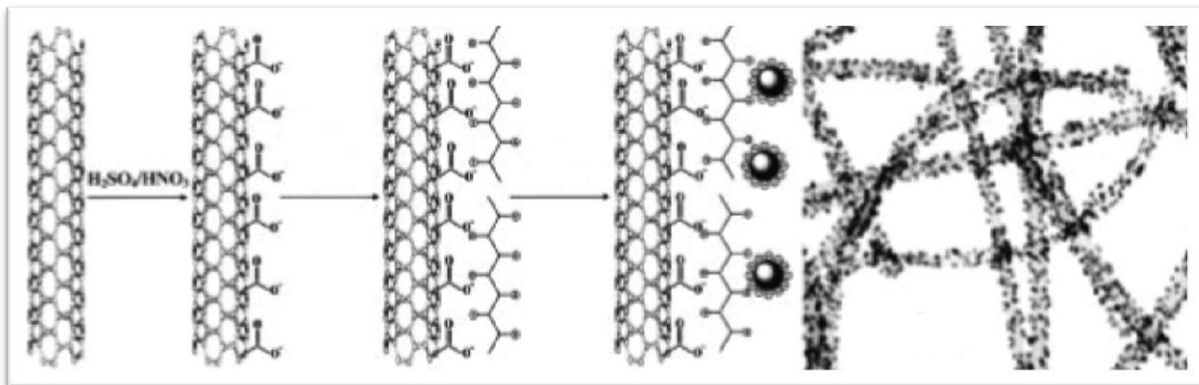


Figura 16.- Esquema general de proceso de funcionalización del soporte en la tercera etapa de lixiviación.

III.3.- Deposición de las nanopartículas bimetálicas de M^*Mo ($M^*= Fe, Ni, Co$)

Se disolvió 0.5 g de AOT (dioctil sulfosuccinato de sodio) en 10 ml de agua tridestilada, y 0.1 g de $NaBH_4$, ambas soluciones se añadieron a 0.05 g de NTC disueltos en 20 ml de agua destilada. El objetivo de usar AOT como surfactante es el de romper la tensión superficial del agua. Por su carácter iónico se clasifica como surfactante aniónico, presenta alta tolerancia a los electrolitos, aunque en medios altamente alcalinos o ácidos sufre hidrólisis.

III.3.1.- Impregnación con método de radiación por microondas asistido por surfactante.

La síntesis de nanopartículas se realiza por medio de la absorción de energía debida a la existencia de moléculas dipolares permanentes que tienden a reorientarse bajo la influencia del campo eléctrico de microondas.

El sistema de microondas genera un calentamiento uniforme y homogéneo y el proceso de síntesis de nanopartículas ocurre como consecuencia de la absorción de energía la cual es debida principalmente a la existencia de moléculas dipolares que tienden a reorientarse debido a la influencia de un campo eléctrico de microondas.

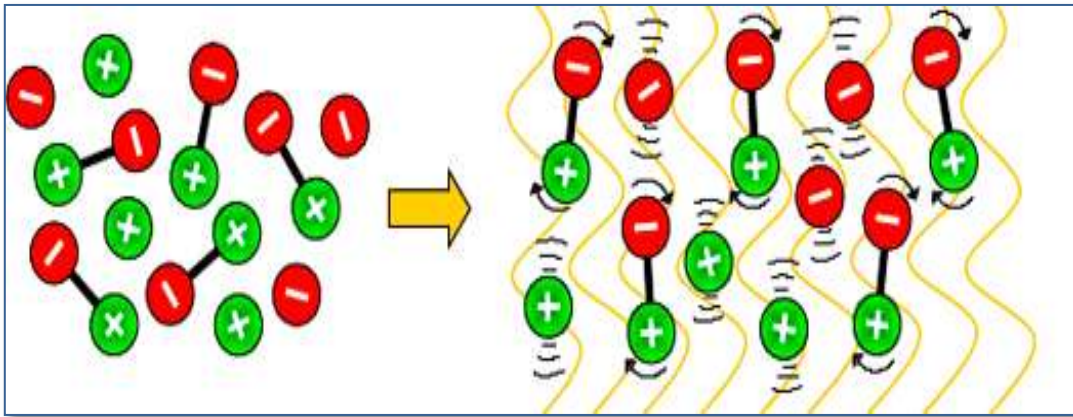


Figura 17.- Reorientación de dipolos por medio de las microondas.

Destaca de éste método también los tiempos considerablemente más cortos que se requieren para la síntesis, comparado con el método de impregnación húmeda (wet impregnation) y del método de microemulsión.

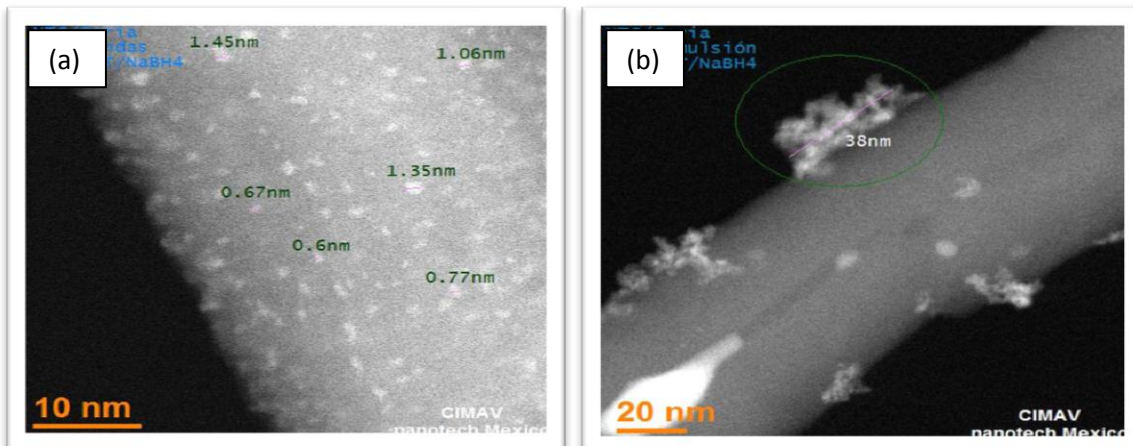


Figura 18.- Deposición de nanopartículas en método de microondas y microemulsión. (a) partículas depositadas en NTC por método de microondas y (b) partículas depositadas en NTC por método microemulsión.

Se utilizó el reactor de síntesis por microondas Synthos 3000, de Anton Paar, en la síntesis de NP sobre los NTC, las condiciones fueron:

- Temperatura: 120 °C
- Presión Atmosférica
- 0.05 g de NTC
- Cantidad de Sal precursora: 20% peso respecto a los NTC

- Cantidad de Surfactante: 1 g
- Cantidad de agente reductor: exceso.

En este método también se utilizó una rampa de calentamiento de 10 minutos para llegar a la temperatura de reacción de 120 °C, se mantuvo 10 minutos a dicha temperatura y 15 minutos para enfriar.

III.4.-Sulfuración (activación catalítica)

Después de la incorporación de las nanopartículas bimetálicas, los precursores catalíticos fueron calcinados a 400°C por 4h para formar los óxidos metálicos respectivos: MoO₃, CoO, NiO y Fe₂O₃. Esta etapa es para transformar los óxidos metálicos a sulfuros metálicos (forma catalíticamente activa para HDS). La sulfuración es el proceso realizado para transformar las muestras en su forma catalíticamente activa.

Los soportes fueron activados en el reactor tubular, manteniendo un flujo constante de la mezcla H₂S/H₂, partiendo de la temperatura ambiente ~20°C con una rampa de 10°C/min, una vez que fueron alcanzados los 400°C esta temperatura se mantuvo durante 1hr, posteriormente se dejó enfriar el equipo hasta que fue posible retirar el catalizador del reactor.



Figura 19.- Proceso de activación *ex situ*, de los precursores catalíticos: A) reactor tubular y B) Equipo de sulfuración

III. 4. 2.- Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad) en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).

Las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor tipo batch Parr 4848, con las siguientes condiciones: temperatura de 320°C, presión de 800 psi, agitación constante de 700 rpm, durante 210 minutos. Cada reacción requirió de 500 ppm de azufre; aproximadamente 0.226g de DBT, 100ml de hexadecano y 0.255g de cada catalizador.



Figura 20.- Reactor batch Parr 4848

IV.- Caracterización

Las técnicas de caracterización son una herramienta útil, para conocer más acerca de la estructura, morfología, textura y química superficial de diferentes tipos de materiales. Por lo tanto en este apartado se mencionan las técnicas de caracterización y su utilidad para este proyecto.

Se realizó la caracterización de los catalizadores mediante diferentes técnicas:

- Isotermas de adsorción-desorción de N₂ (SBET).
- Difracción de rayos X (DRX).
- Análisis termogravimétrico (TGA)
- Microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Espectroscopía de reflectancia difusa ultra violeta visible (EDR-UV-Vis)

IV.1.- Isotermas de adsorción-desorción de N₂ (BET).

Cada muestra tuvo un pretratamiento para eliminar cualquier componente orgánico y humedad (desgasificación) de 18 horas a 200°C en una atmosfera inerte (He). La calidad del nitrógeno que se utilizo es de ultra alta pureza (UAP) 99.999%.

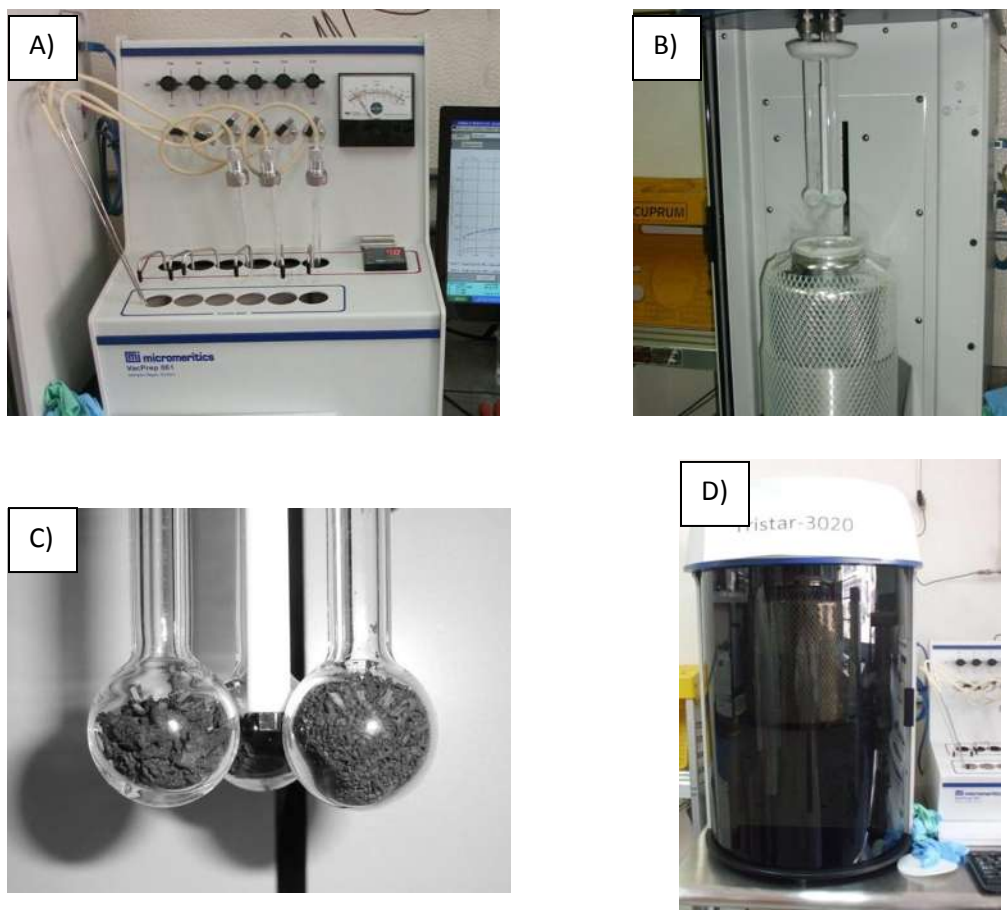


Figura 21.-Equipo BET Micromeritics Tristar II 3020 Instruments

A) Proceso de desgasificación, B) tanque de nitrógeno líquido, C) Celdas de cuarzo con las tres muestras de catalizadores, D) Equipo BET en funcionamiento.

IV.1.1.- Fundamentos de la técnica.

Medida de la superficie específica; método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Se utiliza la fisisorción de nitrógeno para determinar el área superficial de cada catalizador mediante el uso de la ecuación de BET. La distribución de diámetros de poro se calcula mediante el método BJH.

La ecuación del método de Branauer-Emmett-Teller (BET) es la ecuación más utilizada para la determinación del área superficial de materiales sólidos.

$$\frac{1}{W \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P_0}{P} \right)$$

donde W es el peso del gas adsorbente a una presión relativa a P₀ y W_m es el peso del adsorbato constituido con una monocapa cubriendo la superficie. C es una constante de la ecuación de BET está relacionado a la energía de adsorción en la primera capa adsorbida y en consecuencia su valor es un indicativo de la magnitud de la interacciones entre adsorbente y adsorbato. La ecuación es válida cuando se tiene una relación lineal entre el término de la izquierda y P/ P₀ lo cual, para muchos sólidos donde se usa nitrógeno como adsorbente, sólo es posible cuando se tiene valores de P/ P₀ entre 0.05 y 0.35.

La ecuación del método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) asume que cuando la presión relativa P/ P₀ inicial está muy cercana a la unidad todos los poros están llenos con líquido. Los poros grandes de radio r_{p1} tienen una capa de nitrógeno adsorbido de espesor t₁. Dentro de esta capa existe una capilaridad inerte de radio r_K desde la cual la evaporación se lleva a cabo cuando P/ P₀ es disminuida. La relación entre el volumen de poro V_{p1} y el volumen del capilar inerte está dada por la siguiente ecuación:

$$V_{p1} = V_{K1} r_{p1}^2 / r_{K1}^2$$

Si consideramos cambios en la presión relativa P/ P₀ y por ende cambios en el espesor de la capa físicamente adsorbida, podemos llegar a una expresión como la siguiente:

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{Km} + \Delta t_n} \right)^2 (\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j)$$

Donde Δt representa el cambio en el espesor de la capa físicamente adsorbida debido al enésimo cambio en la presión relativa P/P_0 , y A_c es el área expuesta por los poros que se vaciaron previamente debido a los mismos cambios de presión relativa. Con esta ecuación se calculan volúmenes de poro a varias presiones relativas y asumiendo geometría cilíndrica (es la geometría adecuada para este método) se calcula el área a una presión dada y por ende el diámetro de la partícula.

La idea central del método BET es, que conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido.

La adsorción física (o fisisorción) de gases (adsorbatos) en sólidos (adsorbentes) es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo.

En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son el área superficial (o superficie específica) y el volumen y la distribución de tamaño de poros.

IV.1.1.- Adsorción física: caracterización de la textura porosa.

Las medidas de adsorción de gases se utilizan ampliamente para la caracterización de una amplia variedad de sólidos porosos, como óxidos, carbones, zeolitas o polímeros orgánicos.

A medida que disminuye el tamaño del poro aumenta el potencial de adsorción.

En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida, el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas).

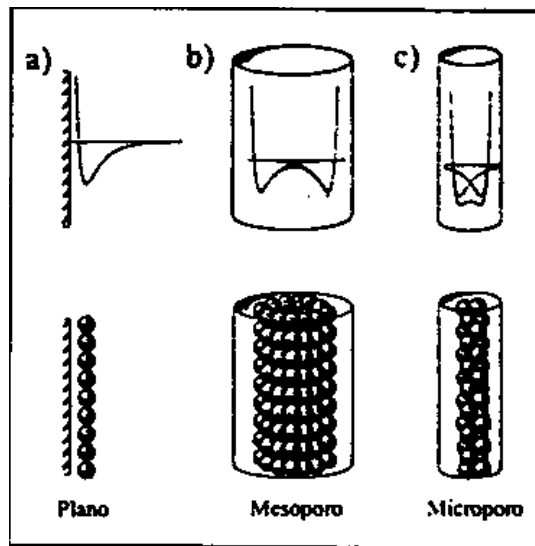


Figura 22.- Esquema de la adsorción física en a) una superficie plana, b) un mesoporo y c) un microporo.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción.

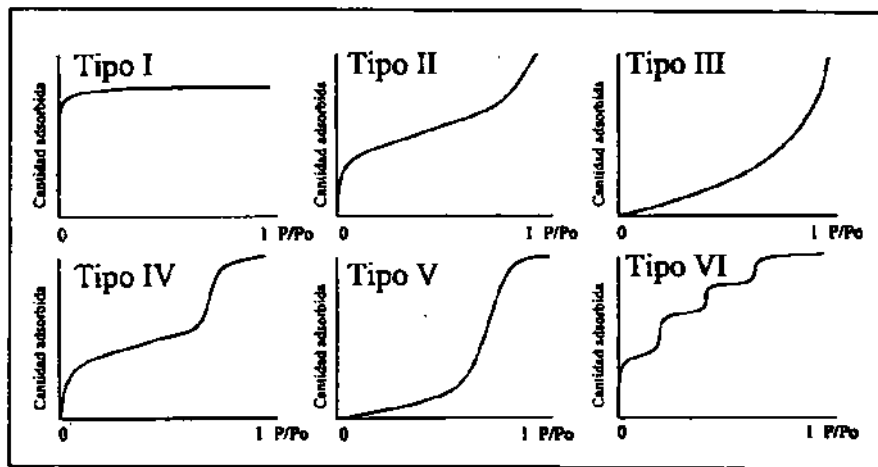


Figura 23.- Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción.

- La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas baja. Característica de los sólidos microporosos.
- La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.

- La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Ejemplo: adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.
- La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
- La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

IV.2.- Difracción de Rayos X

Este análisis se realizó en un equipo Philips X'Pert Pro, equipado con un tubo de ánodo de Cobre.

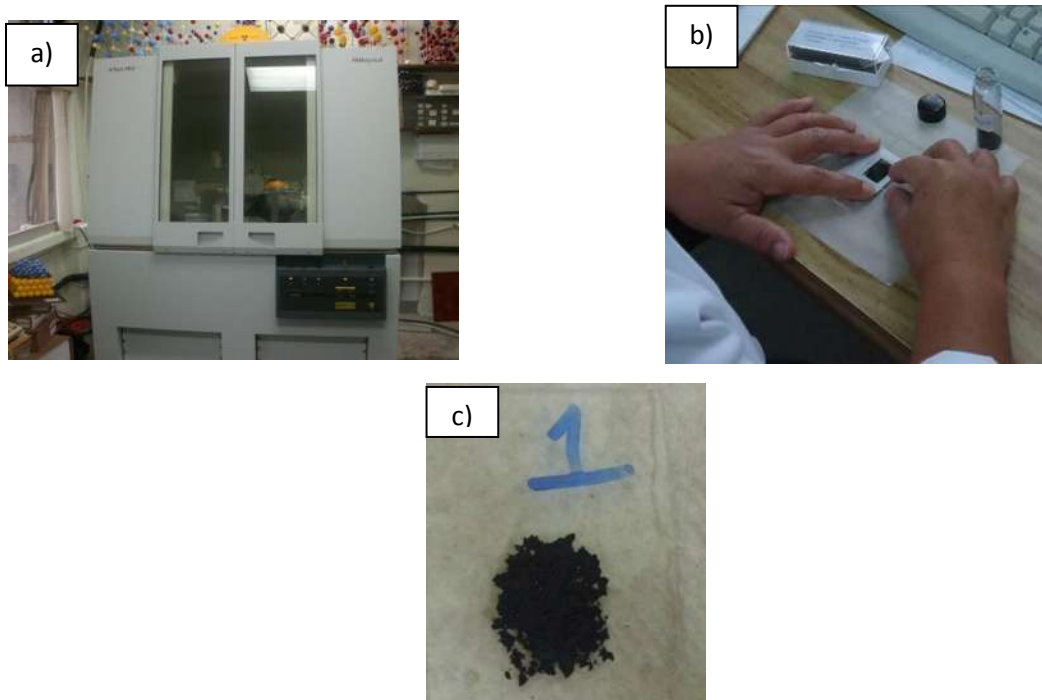


Figura 24.- Difracción de Rayos X. a) Difractómetro de polvos Philips X'Pert Pro, b) Adhesión de muestra en portaobjetos c) Muestra lista para análisis.

La difracción de rayos X constituye una herramienta básica para la caracterización de materiales cristalinos de extraordinaria utilidad en muy distintas disciplinas científicas y tecnológicas.

Frente a otras técnicas analíticas, permite por un lado establecer la forma alotrópica bajo la que se presenta una sustancia, y por otro analizar sustancias que presentan varias fases constituidas por los mismos elementos.

Esta técnica además permite determinar detalles como la presencia de una orientación preferente en materiales masivos (textura), el tamaño de grano o subgranos, y el estado de distorsión de la red.

Por ser los fotones partículas de masa en reposo, nula y libre de carga, interactúan con la materia de una forma “suave”, lo que produce que la DRX sea una técnica de caracterización no destructiva. Otra ventaja importante es que no requiere ningún proceso específico de preparación de muestras para ser analizadas

Se utiliza la difracción de rayos X (XRD) para determinar las fases cristalinas presentes, el parámetro de red. El equipo utilizado es un difractómetro Philips X'Pert, usando radiación $K\alpha$ de un ánodo de Cu ($\lambda=1.541$).

Los rayos X para la difracción son ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre 0.05 y 0.25 nm (0.5 y 2.5 Å). Para producir rayos X para propósitos de difracción es necesario un voltaje de uno 35 KV y se suministra entre un cátodo y un metal anódico ambos mantenidos en vacío. Cuando el filamento del cátodo se calienta, se liberan electrones por emisión termoiónica y se aceleran a través del vacío por la gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo, por consiguiente ganando energía cinética. Cuando los electrones golpean la lámina de metal se emiten rayos X. Sin embargo, la mayor parte de la energía cinética (cerca del 98%) se convierte en calor, por tanto, la muestra tiene que enfriarse externamente.

Para la identificación de estas se procede a comparar tanto la posición y la intensidad de las líneas presentes en el espectro problema con todos los espectros de difracción conocidos.

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

La difracción de rayos en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

IV.2.1.- Difractómetro de Polvos

En este tipo de difractómetro los rayos X provienen de un tubo sellado convencional con un anticátodo de cobre. El haz es colimado por un juego de rendijas ántes y después de incidir en la muestra. El juego de rendijas usado generalmente es de $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \times 0.15$ (grados).

El barrido se realiza sincronizadamente θ - 2θ (es decir que mientras la muestra avanza un ángulo θ el detector avanza un ángulo 2θ). De esta forma en todo momento se mantiene la geometría θ - 2θ y el haz difractado es recogido por el detector cuando se alcanza la condición de Bragg.

En la figura 25 se observa la configuración típica de un difractómetro de polvo. El haz diverge desde el tubo de rayos X y es difractado en la muestra formando un haz convergente que es interceptado por el detector. El sistema está automatizado y el resultado de la medida es archivado en un fichero intensidad (cuentas por segundos) en función del ángulo 2θ (grados).

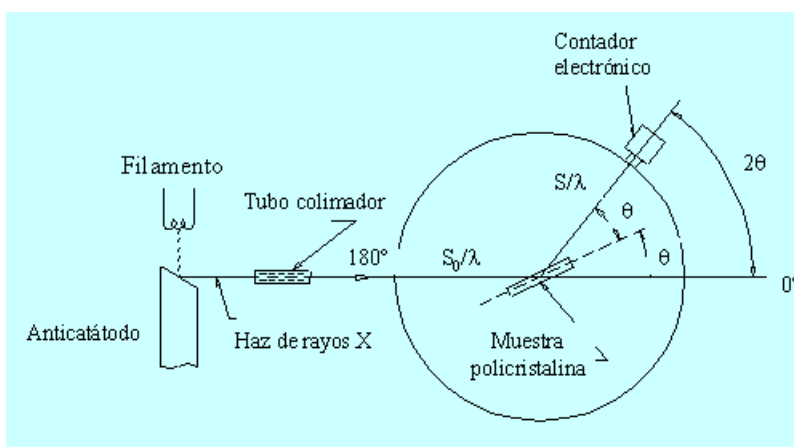


Figura 25.-Esquema de un difractómetro de polvo.

IV.2.2.- Ley de Bragg.

La ley de Bragg establece:

$$n\lambda = 2 d \text{ Sen } \theta$$

Donde:

n = es un número entero.

λ = es la longitud de onda de los rayos X.

d = es la distancia entre los planos de la red cristalina.

θ = es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

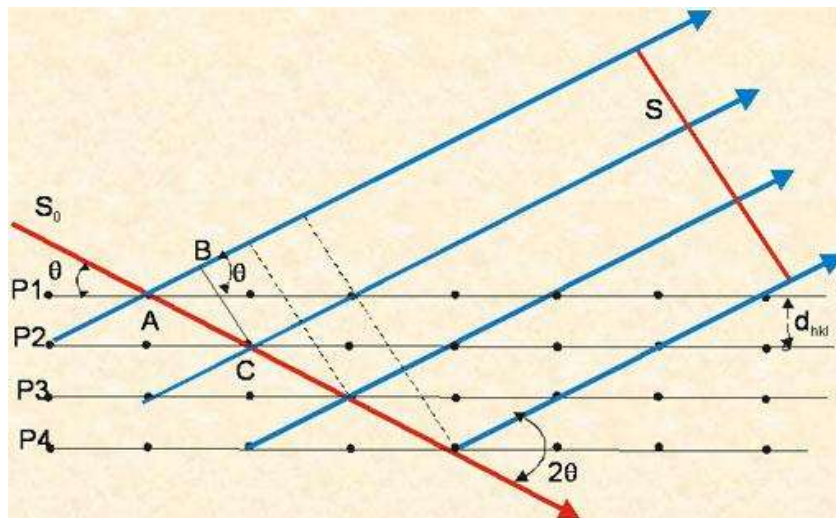


Figura 26.- Efecto de difracción de rayos x sobre un grupo de planos.

Para una longitud de onda de los rayos x determinada (λ), indica en qué ángulo (θ) se producirá difracción si existe una familia de planos cristalográficos separados por una distancia (d) adecuada.

IV.3.- Análisis termogravimétrico (TGA).

La Termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa.

Se registra constantemente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de temperatura o tiempo al ir aumentando la temperatura de muestra de manera lineal con el tiempo.

Los instrumentos comerciales modernos constan de:

- Balanza analítica muy sensible
- Horno
- Sistema de control y almacenamiento de datos
- Gas de purga

La mayor parte de las curvas TGA presentan pérdidas de peso, cuyo origen está en:

* Reacciones químicas (descomposición y separación del agua de cristalización, combustión, reducción de óxidos metálicos).

*Transformaciones físicas (evaporación, vaporización, sublimación, desorción, desecación).

El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TA Instruments SDT Q600, acoplado a un PFEIFFER Vaccum Thermo Star, las muestras analizadas fueron los catalizadores, todas las muestras recibieron un pre-tratamiento de 10°C/min hasta llegar a los 800°C, con una isoterma de 30min; en atmosfera de oxígeno.



Figura 27.- TGA Instruments SDT Q600, acoplado a un PFEIFFER Vaccum Thermo Star.

IV.4.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Este análisis fue realizado en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 5300.

La relevancia de la caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) radica en su capacidad de determinar la morfología, tamaño y estructura cristalina de materiales en los niveles micrométrico, nanométrico y atómico (hasta 0.85 \AA), para posteriormente correlacionarla con sus propiedades fisicoquímicas, ópticas, magnéticas y electrónicas en el nivel macroscópico.

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

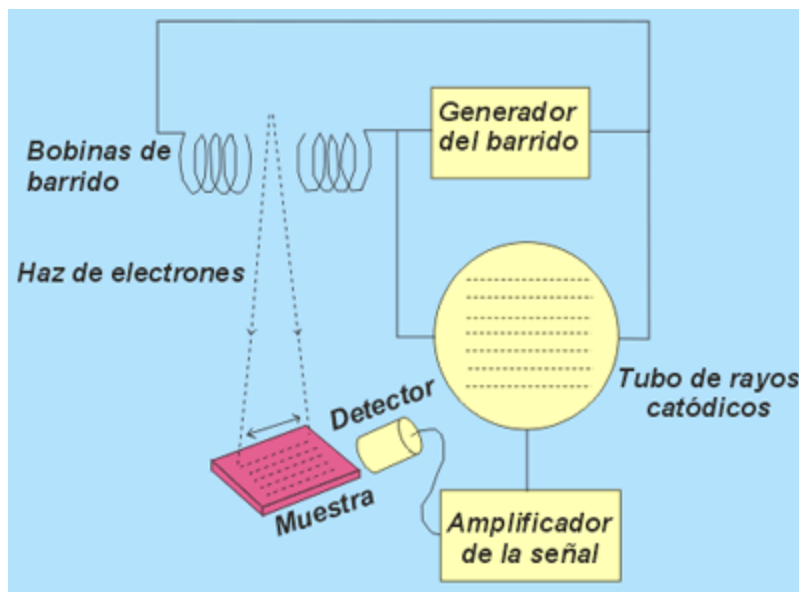


Figura 28.- Diagrama de SEM

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de 1 mm^2 de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100 mm^2 , ésta ha sido ampliada 100 veces. Este microscopio tiene un rango de aumentos que varía desde 10 aumentos hasta 200.000 aumentos con una distancia focal de 35 mm. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear.

Si la muestra no es buena conductora se acostumbra a recubrirla con una película conductora metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada.

Si el microscopio dispone de varios sistemas de detección es posible diferenciar entre energías electrónicas, principalmente entre la señal producida por los electrones secundarios y la generada por los electrones retrodispersados.

Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

IV.5. Espectroscopía RAMAN

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico e inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis de espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva.

IV.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión sirve para estudiar todo tipo de materiales siempre y cuando cuenten con la preparación adecuada y tengan dimensiones dentro del rango nanométrico o incluso sub-micrométrico. Por sus características, es una herramienta importante para la caracterización estructural de materiales nanoestructurados, de los cuales se puede obtener no solo información morfológica, sino también cristalográfica y de composición química con la ayuda de la espectroscopía de dispersión de energía de rayos-

X (EDS). En la modalidad de STEM es posible hacer estudios de dispersión de partículas y mapeos químicos.

V.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

V.1.- Análisis Termogravimétrico (TGA) y Difracción de Rayos X (XRD).

El análisis termogravimétrico de los precursores catalíticos (óxidos metálicos soportados sobre NTC) se realizó en un equipo TA Instruments SDT Q600, acoplado a un PFEIFFER Vacuum Thermo Stars. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta llegar a los 800°C, manteniendo esta temperatura durante 30 minutos en una atmósfera de oxígeno.

Los patrones de difracción de rayos X se tomaron con un difractómetro de polvos equipo Philips X'Pert, equipado con un tubo de ánodo de Cobre, operado a 40 kV y 30 mA. La adquisición de datos se realizó para ángulos 2θ entre 10°-90° con paso de 0.01° y tiempo de adquisición de 1 seg/paso.

Para hacer más entendible el análisis de resultados abordaremos los análisis de difracción de Rayos X y el análisis termogravimétrico (TGA) a la par, con el objetivo de realizar un cálculo teórico de óxidos metálicos en cada catalizador.

En el termograma del catalizador de Ni y Mo soportado en NTC no se obtuvo un residuo de óxidos metálicos correspondientes a MoO_3 y a NiO , no se dio una impregnación de los metales esperados. Por tanto, se llegó a la conclusión de que el único residuo, 3.62 %, corresponde a Fe_2O_3 , remanente de las capas internas del NTC por haberse usado ferroceno como catalizador en la síntesis del soporte.

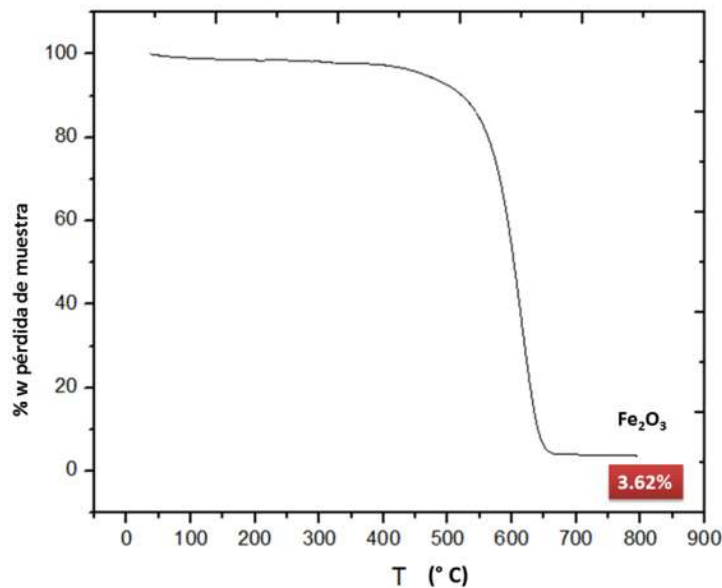


Figura 28.- Termograma NTC puros y contenido teórico de hierro en la muestra.

A su vez, si revisamos el difractograma de rayos X de la muestra, el precursor catalítico de NiMo, y observamos que no están presentes en cantidades considerables para apreciarse en el análisis, el óxido de Niquel (NiO) ni el de Molibdeno (MoO_3). Únicamente son apreciables los picos del carbono, en este caso, grafito hexagonal.

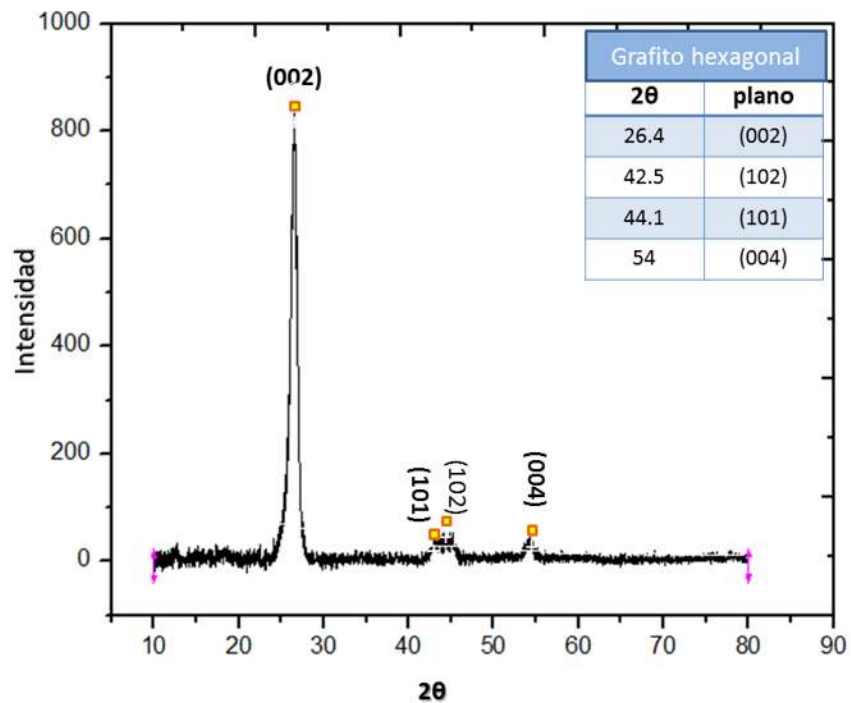


Figura 29.- Patrones de difracción de Rayos X para la muestra de NTC puros. Catálogo 00-75-162 ICSD.

En el precursor catalítico de CoMo, de manera teórica se esperaba obtener un total de 13.4 % de óxidos metálicos; mientras que el resto (86.6 %) correspondería al soporte de NTC. En el análisis termogravimétrico, se obtuvo un 23.4% de residuos, una vez retirado lo que supone el carbón que compone el NTC. En ese 23.4% restante se encuentran óxidos metálicos correspondientes a la fase activa y promotor así como de Fe₂O₃ depositado en las capas interiores del nanotubo, a consecuencia de usar ferroceno como catalizador en la síntesis de los soportes de NTC.

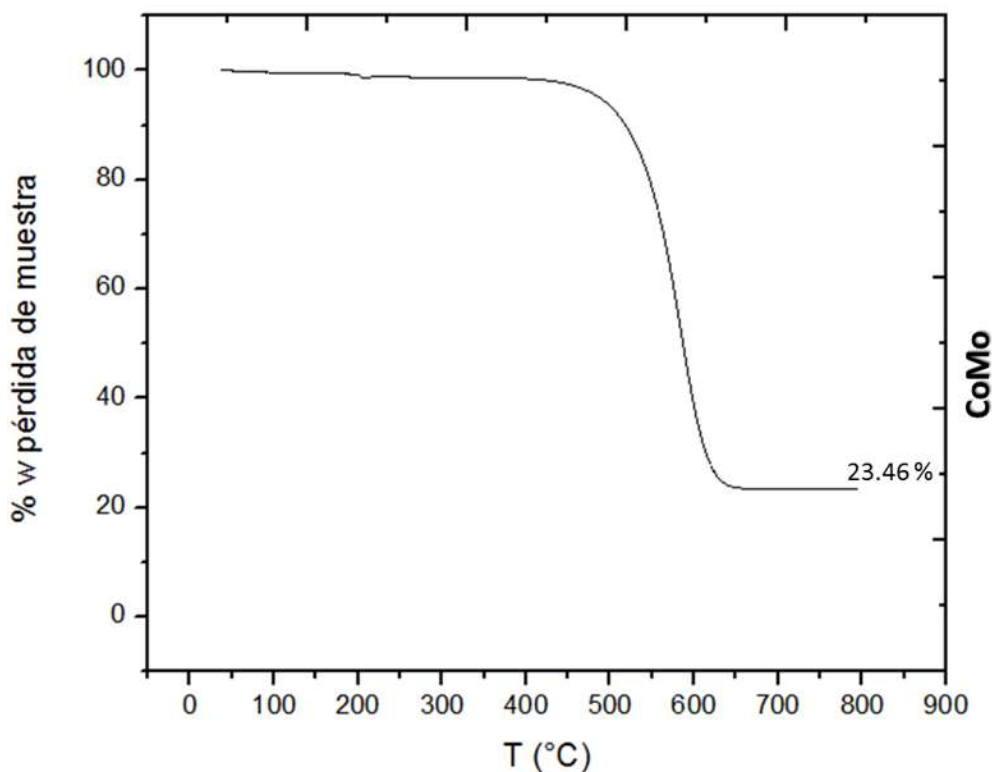


Figura 29.-Termograma 1 peso (%) vs. Temperatura (°C) para el catalizador de CoMo soportado en NTC.

En las figuras 30 y 31 se muestran el análisis de difracción de rayos X, donde se identificaron las señales de los componentes respectivos de la muestra. Se auxilió de una ampliación en el difractograma en el rango de 35 – 55 en 2θ para poder señalar de forma más clara donde se encuentran los picos característicos del CoO.

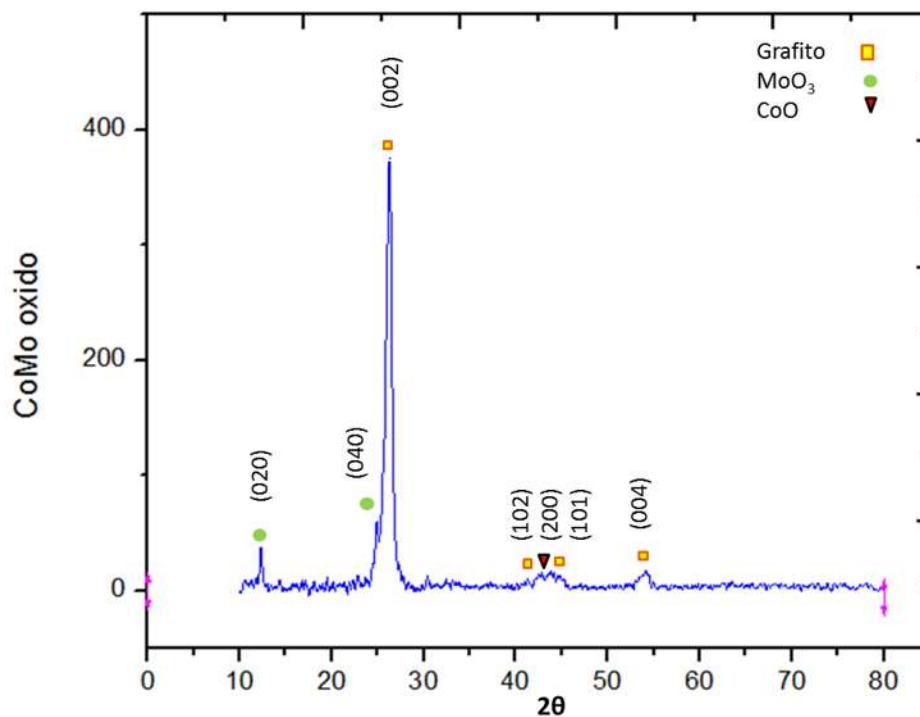


Figura 30.- Difractograma del precursor catalítico de CoMo soportado sobre NTC.

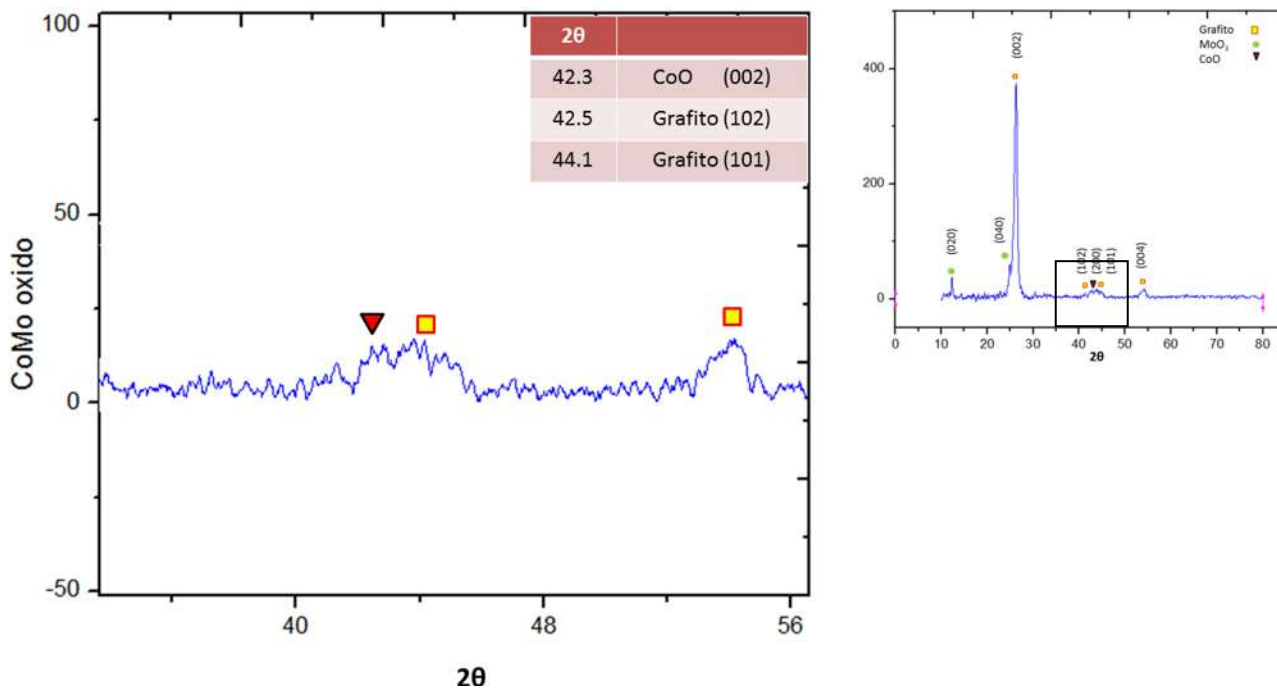


Figura 31.- Ampliación del segmento 35 – 55 en 2θ del difractograma de CoMo soportado sobre NTC.

Para el análisis termogravimétrico del precursor catalítico de FeMo se observa un 11.81% de residuos posterior a retirar el carbón del NTC. Del total teórico de óxidos metálicos que se esperaba y que correspondía a 13.54%.

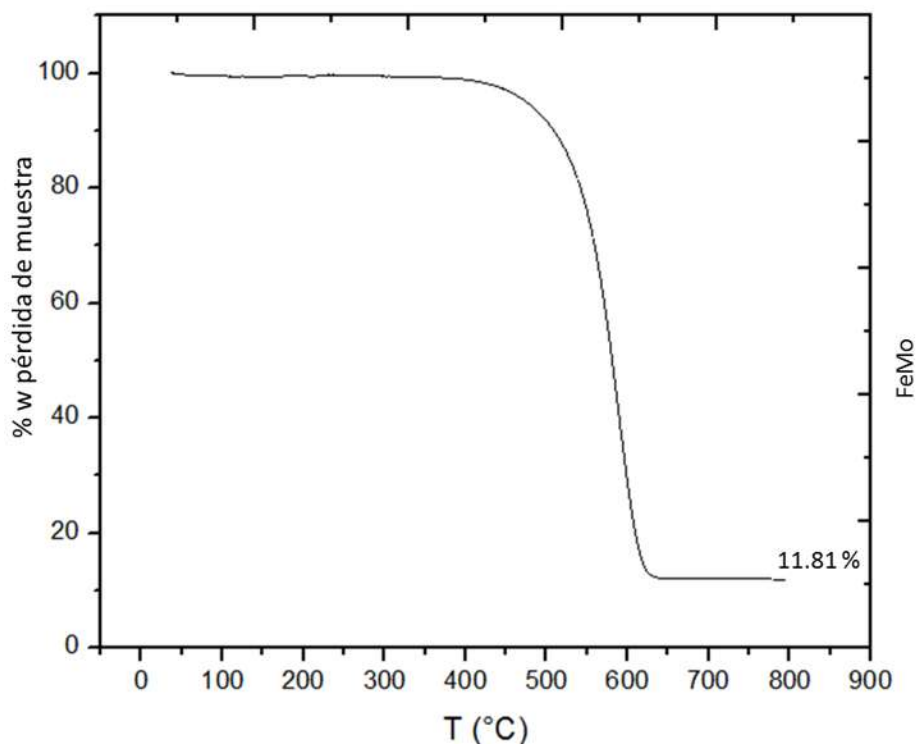
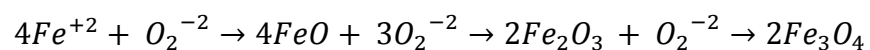


Figura 32.- Termograma peso (%) vs. Temperatura (°C) para el catalizador de FeMo soportado en NTC.

En el análisis de difracción de rayos X, se identificó el MoO_3 , perteneciente a la fase activa del catalizador, grafito hexagonal, el cual compone el NTC, hematita Fe_2O_3 y magnetita Fe_3O_4 ; éstos últimos dos corresponden al promotor del catalizador.

La extensión de la oxidación para este catalizador fue amplia, por lo que se formaron dos compuestos diferentes de óxidos de hierro.



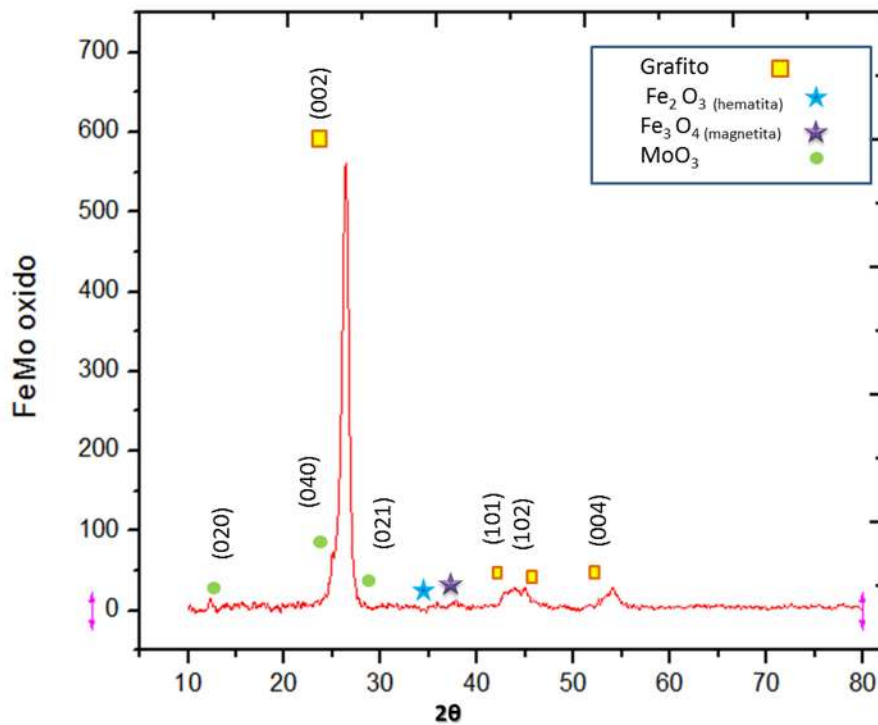


Figura 33.- Difractograma del precursor catalítico de FeMo soportado sobre NTC.

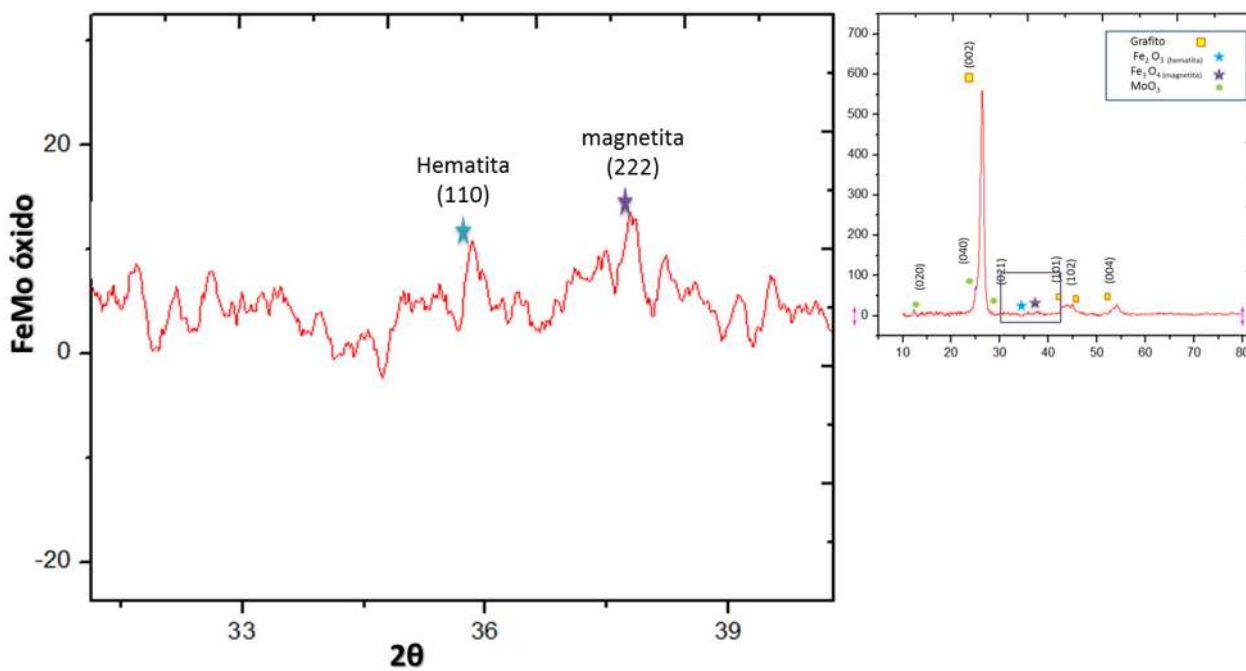


Figura 34.- Ampliación del segmento 30 - 40 en 2θ del difractograma. Se observan los picos de hematita y magnética respectivamente.

En la siguiente figura se muestra el acercamiento de la gráfica en el segmento 10 – 30 en 2θ , esto se realizó con el oobjetivo de observar de manera más clara las señales correspondientes al MoO_3 .

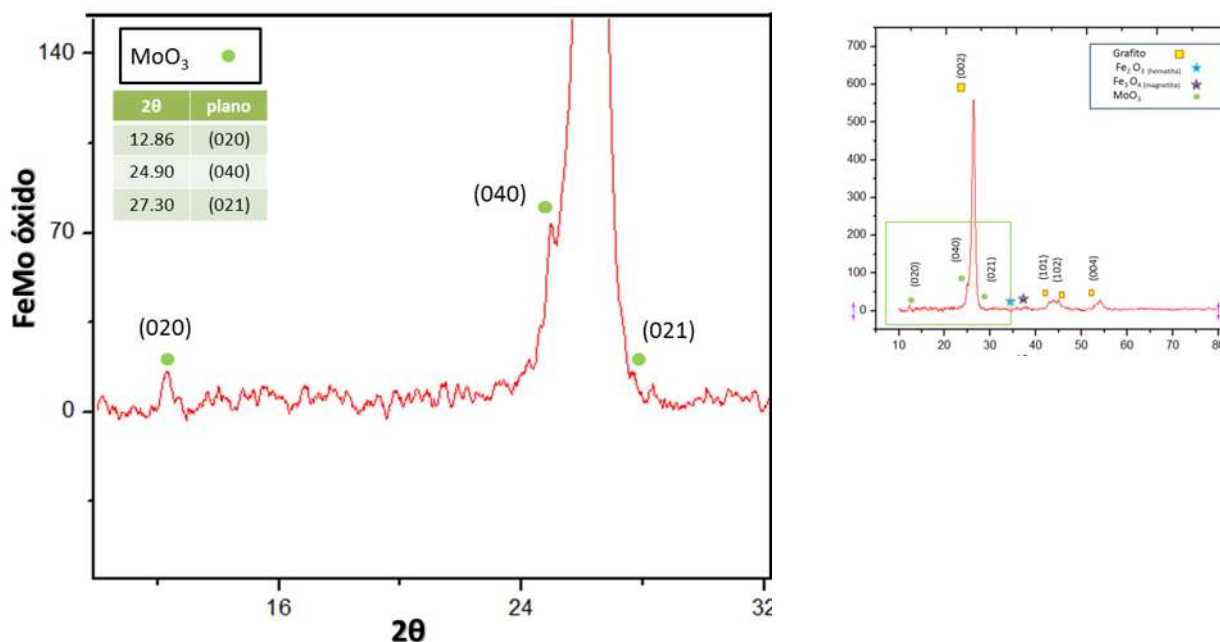


Figura 35.- Ampliación del segmento 10 - 30 en 2θ del difractograma.

A los porcentos en peso obtenidos del TGA se les restó la cantidad de óxidos de hierro presentes en el nanotubo puro para de esta forma obtener el porcentaje aproximado de metales correspondientes tanto a fase activa y promotor.

% (w) de Fe_2O_3 proveniente del ferroceno	% (w) esperado dede óxidos metálicos (fase activa y promotor) precursor catalítico	% (w) teórico de óxidos metálicos (fase activa y promotor) en precursor catalítico	Precursor catalítico
3.64	13.39	0.00	NiMo
3.64	13.40	19.84	CoMo
3.64	13.54	8.19	FeMo

Tabla 5 .- Porcentajes aproximados de metales en los precursores catalíticos.

La pérdida de peso correspondiente al rango de temperaturas entre 400 – 650 °C se atribuye a la degradación del grafito que compone los nanotubos de carbono.

En la figura 36, se aprecia la temperatura aproximada, por medio de la función diferencial de los gráficos anteriores, a la cual el grafito que conforma los NTC empieza a degradarse por acción del aumento de temperatura.

En los tres análisis TGA se encontró que la temperatura corresponde a 580 °C aproximadamente.

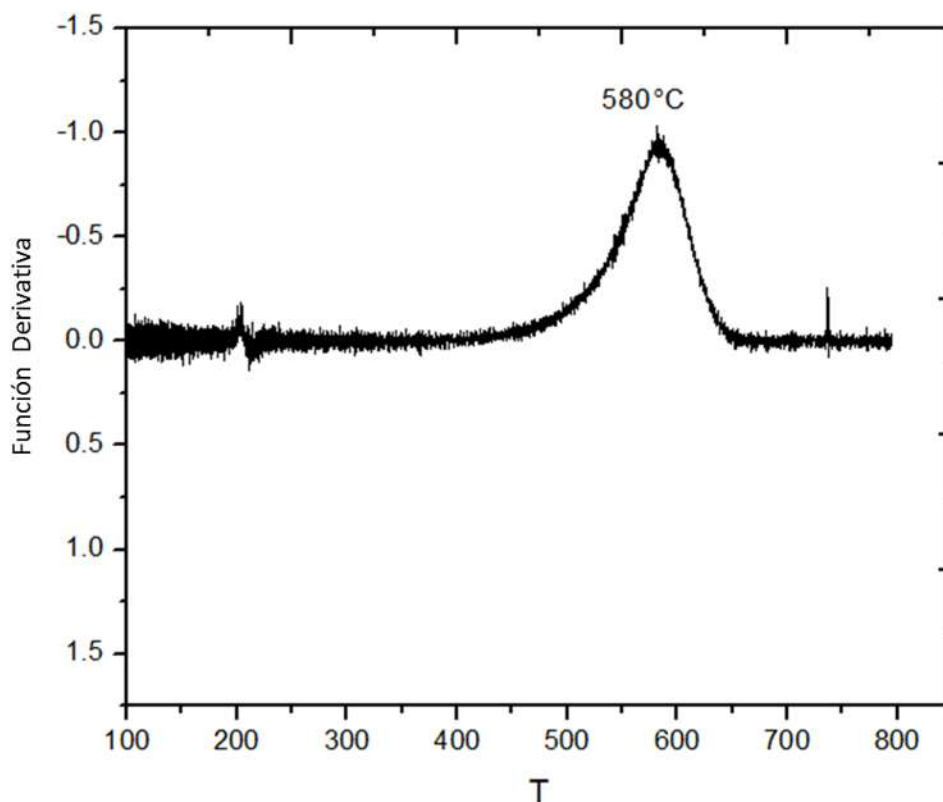


Figura 36.- Función derivada de la pérdida de masa (w).

El catalizador de NiMo presentó cantidad insuficiente de lo que teóricamente se esperaba que fueran los metales correspondientes a la fase activa. Por dicha razón se descartó su activación (sulfuración) y posteriormente realizar la reacción de HDS.

Es conveniente recordar que para la impregnación de nanopartículas metálicas se utilizó el método de microondas, el cual restringe a una cantidad de 0.05 g de soporte y las cantidades correspondientes para ésta cantidad de NTC de sales metálicas. Los equipos de medición de masa presentan una gran incertidumbre, lo anterior pudo provocar que la cantidad de sales agregadas fuera mayor de la teórica y por ende, que el porcentaje de metales se incrementara.

En la figura 33, se observan de manera comparativa los porcentajes de sólidos remanente en las muestras posteriores al análisis. Se observa también, que la muestra con mayor cantidad de residuos fue la que corresponde al catalizador de CoMo, y que, la muestra con la menor cantidad fue la de NiMo.

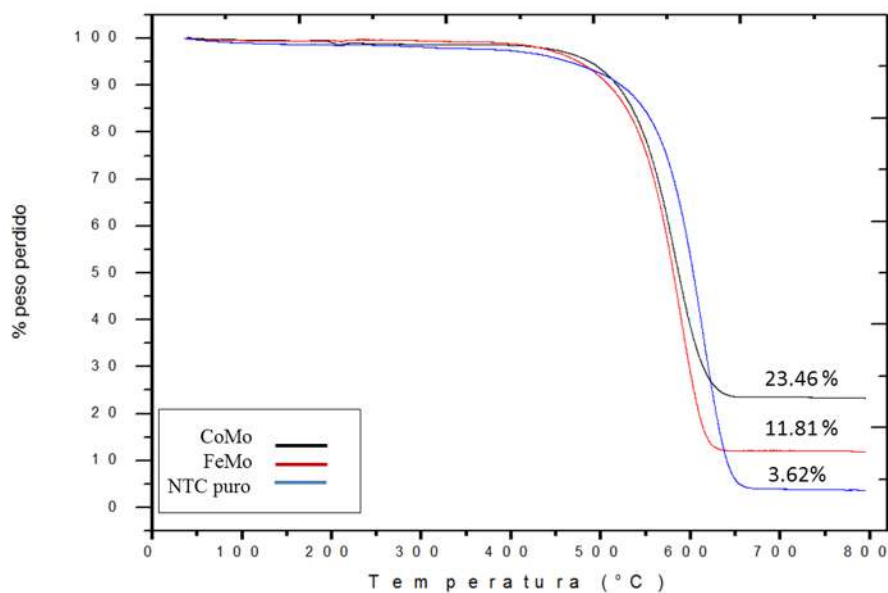


Figura 37.- Gráfica comparativa de los tres termogramas y sus respectivos porcentajes de pérdida en la muestra.

V.2.- Microscopía RAMAN

	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$
NTC sintetizados	0.27	1.05
NTC purificados (lixiviados y funcionalizados)	0.32	1.17
Precursor catalítico FeMo (previo a sulfuración)	0.317	1.07
precursor catalítico CoMo (previo a sulfuración)	0.29	1.12
Precursor catalítico NiMo (previo a sulfuración)	0.34	1.03
catalizador CoMo después de reacción	0.44	1.15
catalizador FeMo después de reacción	0.31	1.20

Tabla 6.- Relaciones de bandas D,G y G' para los diferentes materiales.

La única conclusión a la que se puede llegar en este análisis es que las partículas se encuentran muy dispersas y con tamaños muy homogéneos. No se observa un cambio significativo en las bandas.

V.3.- Isotermas de Adsorción – desorción de N₂ (BET)

Los tres catalizadores presentan gráficas tipo IV, características de materiales mesoporosos. El adsorbato tiene aproximadamente la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo, o es ligeramente más afín a sí mismo que al adsorbente, por lo cual, una vez que se ha adsorbido una molécula ésta actúa también como sitio libre para que otra molécula se adsorba. Esto conduce a un recubrimiento desigual, con partes limpias, partes cubiertas con monocapa y partes cubiertas con multicapa.

El ciclo de histerésis observado en los tres catalizadores corresponde a un tipo A, el cual es característico de capilares de forma tubular abiertos en ambos extremos.

Se debe tomar en cuenta que a pesar de que las áreas superficiales de los materiales como los nanotubos de carbón son considerablemente inferiores en comparación con otros materiales tradicionalmente usados como la sílice, alúmina y titania, la longitud que se tienen de los nanotubos de carbono hace que se consideren buenos soportes para la catálisis.

Catalizador de CoMo soportado en NTC	
Área superficial específica (BET)	46.6461 m ² /g
Volumen de adsorción de poro	0.085409 cm ³ /g
Tamaño de poro promedio	55.9414 Å
tipo de material	sólido mesoporoso

Tabla 7.- Reporte de propiedades medidas y sus valores para el catalizador de CoMo soportado en NTC.

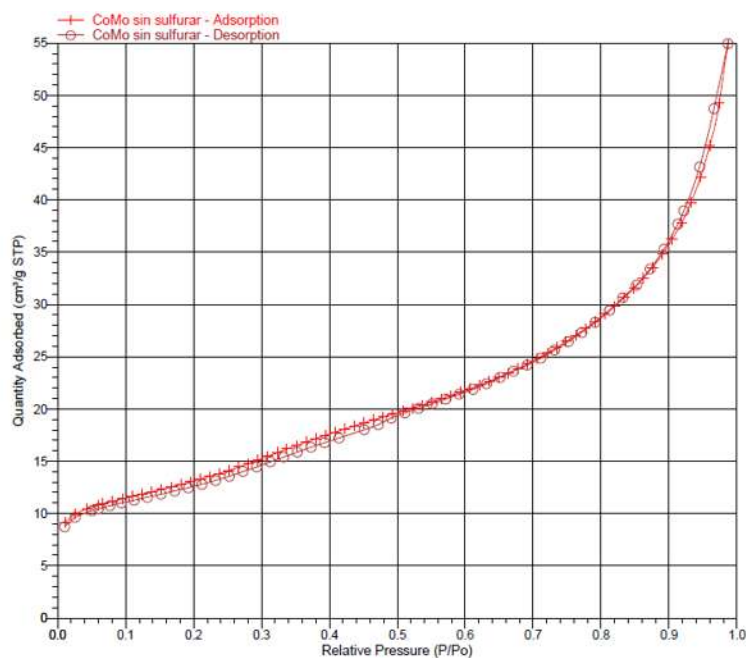


Figura 35.- Isoterma de adsorción y desorción del catalizador de CoMo soportado en NTC.

Catalizador de FeMo	
Área superficial específica (BET)	48.9130 m ² /g
Volumen de adsorción de poro	0.090194 cm ³ /g
Tamaño de poro promedio	56.8608 Å
tipo de material	sólido mesoporoso

Tabla 8.- Reporte de propiedades medidas y sus valores para el catalizador de FeMo soportado en NTC.

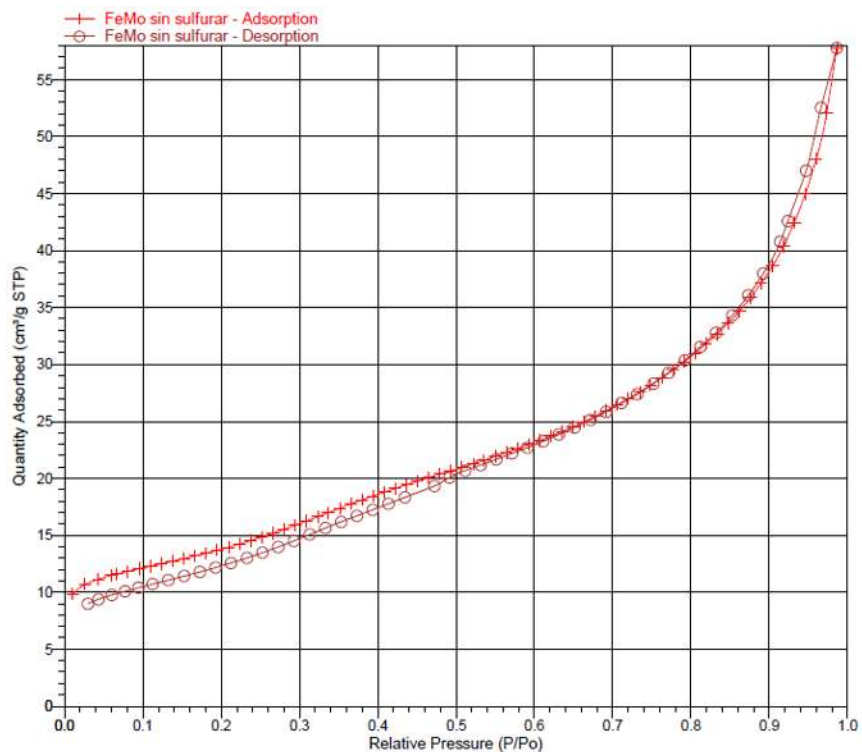


Figura 36.- Isoterma de adsorción y desorción del catalizador de FeMo soportado en NTC.

Catalizador de NiMo	
Área superficial específica (BET)	48.2138 m ² /g
Volumen de adsorción de poro	0.088079 cm ³ /g
Tamaño de poro promedio	72.965 Å
tipo de material	BJH Desorption

Tabla 9.- Reporte de propiedades medidas y sus valores para el catalizador de NiMo soportado en NTC.

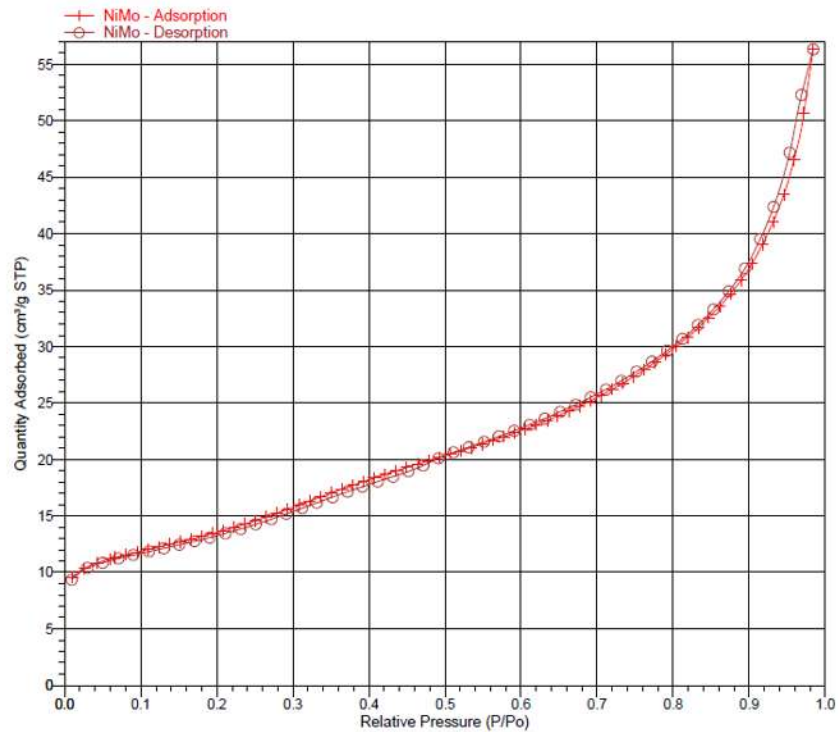


Figura 37.- *Isoterma de adsorción y desorción del catalizador de NiMo soportado en NTC.*

Los NTC se consideran buenos soportes catalíticos por presentar una sobresaliente dispersión de las nanopartículas de la fase activa y también la característica de no interactuar con la misma, reacciones adversas que han sido observadas en los soportes anteriormente mencionados.

V. 4.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la figura 41(a-c) se presentan las micrografías de los catalizadores de CoMo soportados sobre NTC a distintas magnificaciones, y la figura (d) muestra el análisis de compuestos en los catalizadores.

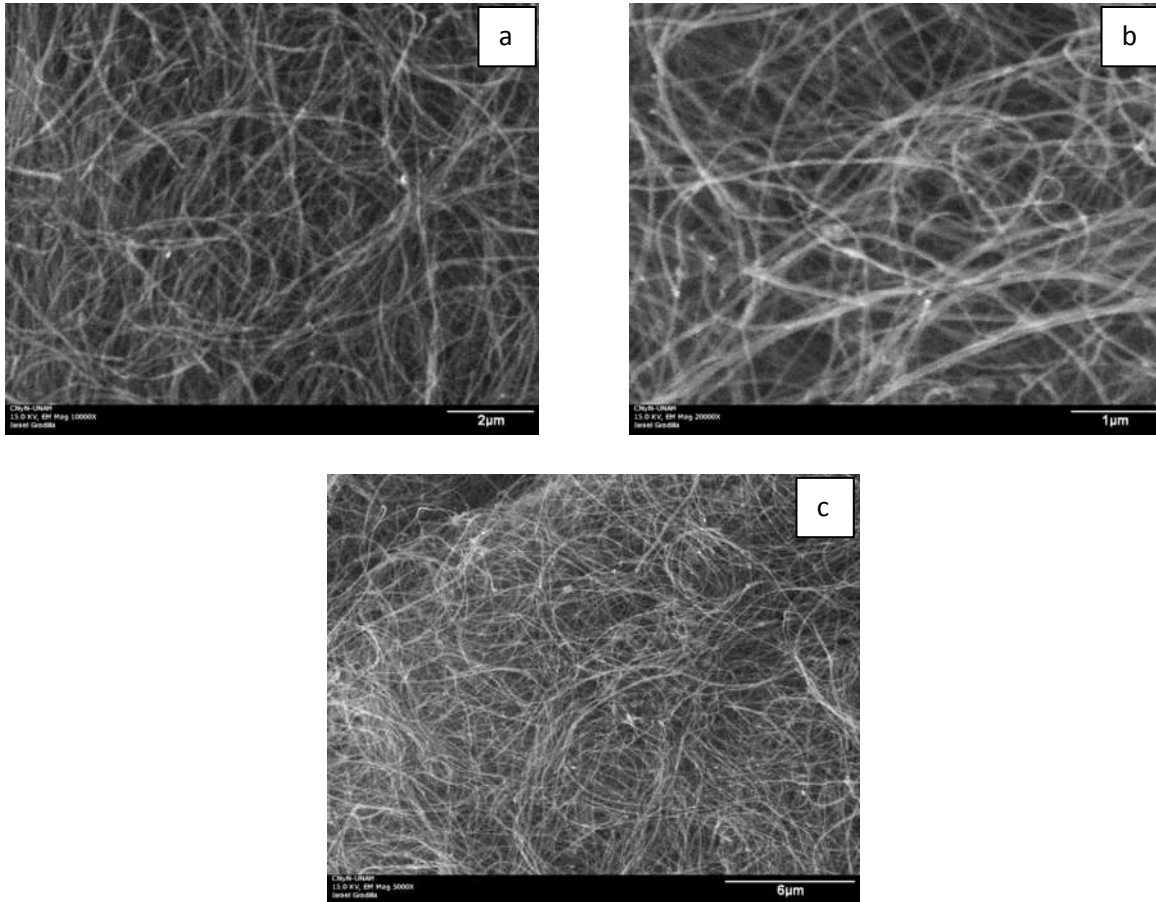


Figura 41.- Micrografías del catalizador de CoMo soportado en NTC. a) 10 000 aumentos, b) 20 000 aumentos y c) 5 000 aumentos.

El análisis de la composición de las muestras se realizó mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS) en el microscopio electrónico de barrido con el detector adecuado de rayos X. En este primer análisis se esperaba encontrar carbono, cobalto y molibdeno, los cuales se encuentran presentes, y aparecen también los picos característicos del hierro, el cual proviene de los residuos del ferroceno utilizado como catalizador en la síntesis de los soportes de NTC. Dichos residuos se encuentran alojados en las capas más internas del NTC y que no pudieron ser retirados por medio de la lixiviación. Recordemos que para este proyecto se utilizaron los NTC multicapa, los cuales llegan a tener hasta 50 capas en su conformación. Por lo anterior existe la dificultad de retirar totalmente los residuos de Fe del mismo.

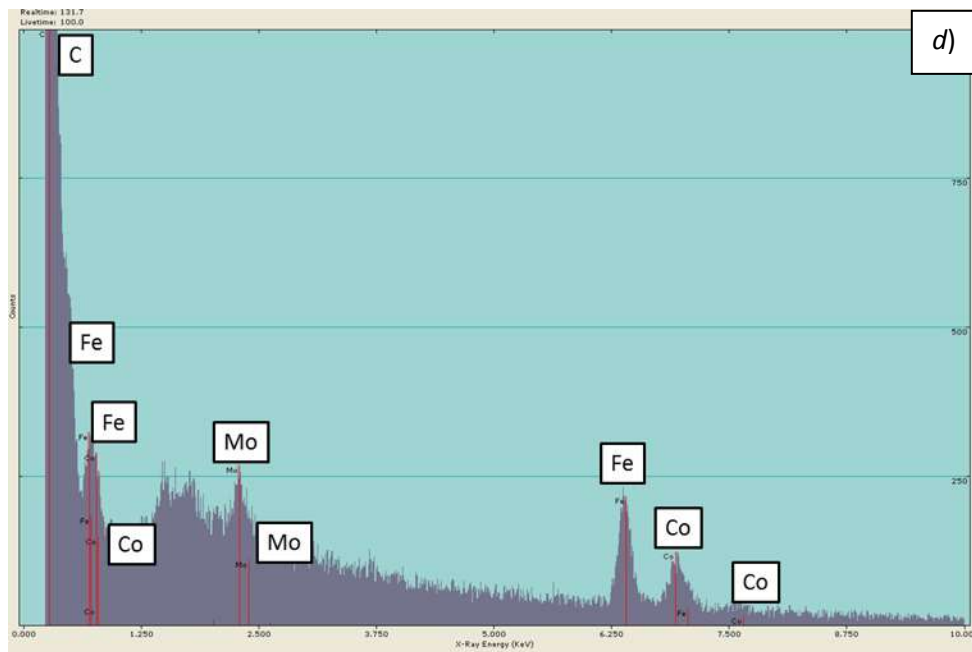


Figura 42.- Análisis cualitativo de SEM para el catalizador de CoMo soportado sobre NTC.

En las figuras (e-g) se muestran las magnificaciones de imagen a 5 000, 10 000, y 20 000 aumentos del catalizador de FeMo soportado sobre NTC's. Se observa una diferencia en morfología, posiblemente generada por la adición de Fe, el cual posiblemente es el causante de generar el acortamiento y engrosamiento de los nanotubos. También se observa un arreglo en donde se observa más orden en los NTC a comparación del catalizador de CoMo.

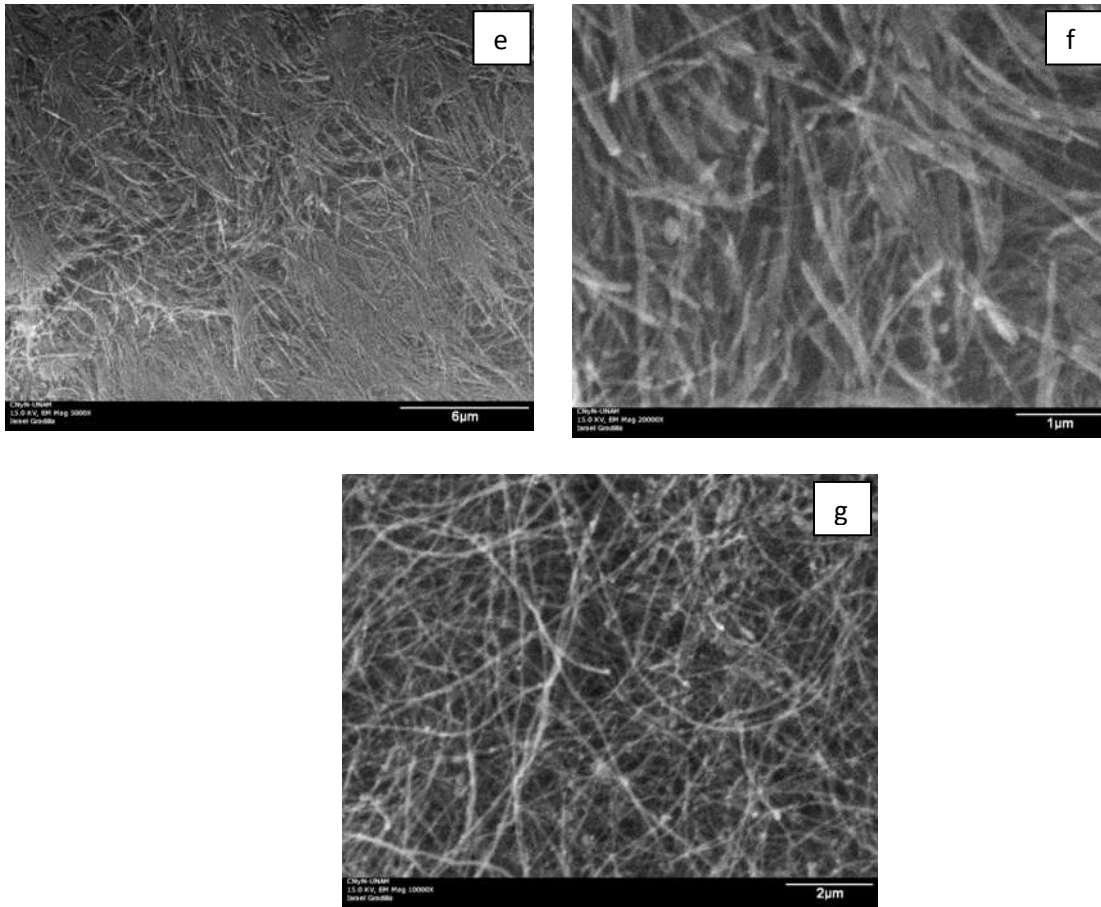


Figura 43.- Micrografías del catalizador de FeMo soportado en NTC. e) 5 000 aumentos, f) 20 000 aumentos y g) 10 000 aumentos.

El análisis cualitativo de la figura 44 confirma la existencia de hierro, molibdeno y carbono en el catalizador. También mediante éste análisis se detectó el oxígeno, lo cual indica que los metales que conforman la fase activa y el promotor respectivamente, se encuentran en forma de óxidos. Una de las señales detectadas en el análisis fue un pico característico de sodio, pero se concluye que es una señal falsa, ya que se necesita más de un pico característico para considerar una señal real. Por lo anterior podemos concluir que la muestra no contiene sodio.

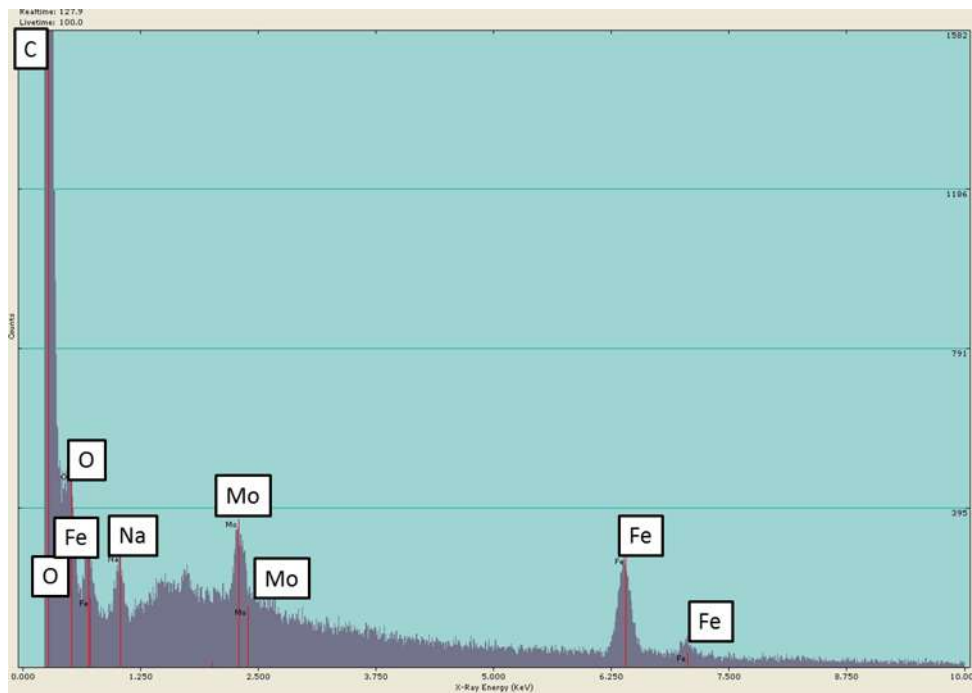


Figura 44.- Análisis cualitativo de SEM para el catalizador de CoMo soportado sobre NTC.

De la muestra del catalizador de NiMo sólo se realizó un magnificación, puesto que previamente se había realizado el análisis cuantitativo de metales por medio del TGA, el cual arrojó como resultado una cantidad insuficiente de metales (fase activa y promotor), para poder ser usado como catalizador en HDS. Se consideró innecesario obtener más imágenes de SEM.

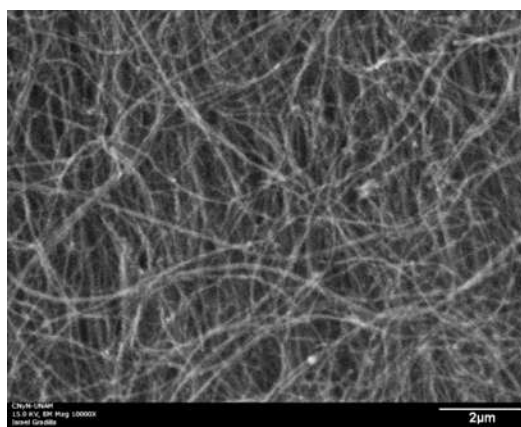


Figura 45.- Micrografía del catalizador de NiMo soportado en NTC. Micrografía realizada a 10 000 aumentos.

En el respectivo análisis cualitativo se encuentra presente el carbono, molibdeno, hierro y níquel. Sin embargo, es muy difícil cuantificar en que cantidad se encuentran los mismos, ya que SEM realiza un análisis por áreas, no puntual. También, para el caso de este catalizador donde la mayor parte de la muestra es carbono, un análisis de porcentaje en peso de metales no es posible.

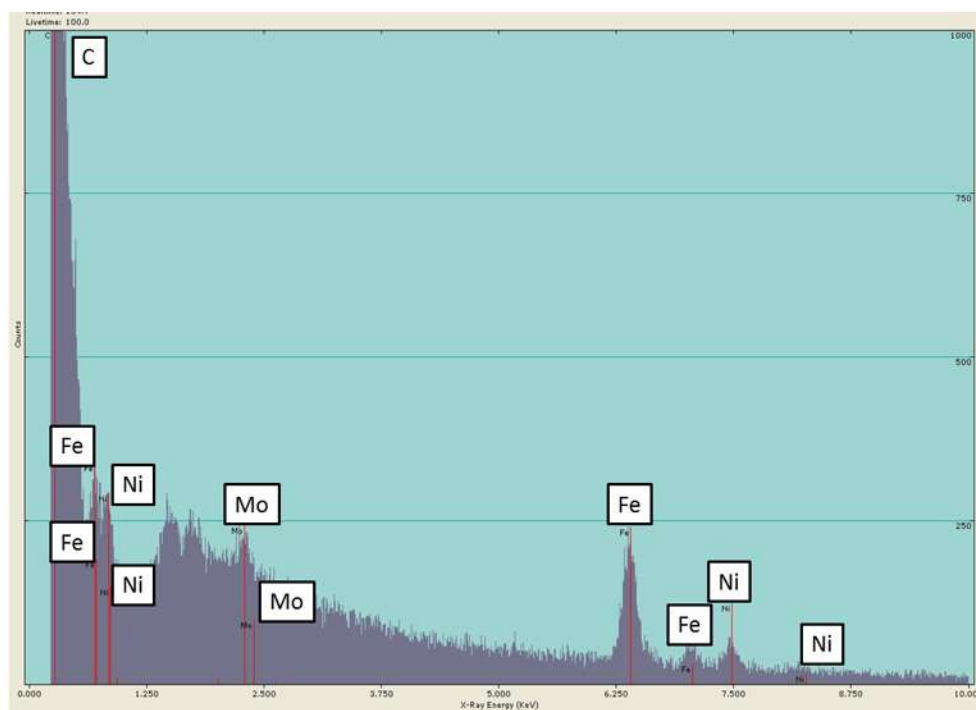


Figura 46.- Análisis cualitativo de SEM para el catalizador de NiMo soportado sobre NTC.

V. 5.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Análisis EDXS puntual de las partículas presentes en el catalizador de FeMo soportado en NTC, posterior a reacción de DBT.

En las siguientes imágenes se muestran los resultados de TEM para el catalizador de FeMo, en las imágenes 1 y 2 se observa la dispersión de las partículas metálicas, que aparecen como puntos luminosos, y en las figuras 3,4 y 5, el análisis puntual, donde es señalado con puntos los correspondientes a cada elemento. Se observa también que el análisis puntual de sulfuro y molibdeno tienen una distribución similar, lo que indica que sí se formaron

nanopartículas de sulfuro de molibdeno (MoS), al igual que también es observable una buena distribución del hierro. Esta adecuada dispersión de los metales sobre el soporte corresponde al aumento en actividad catalítica, comparado con el catalizador de CoMo, cuyo análisis será abordado posteriormente.

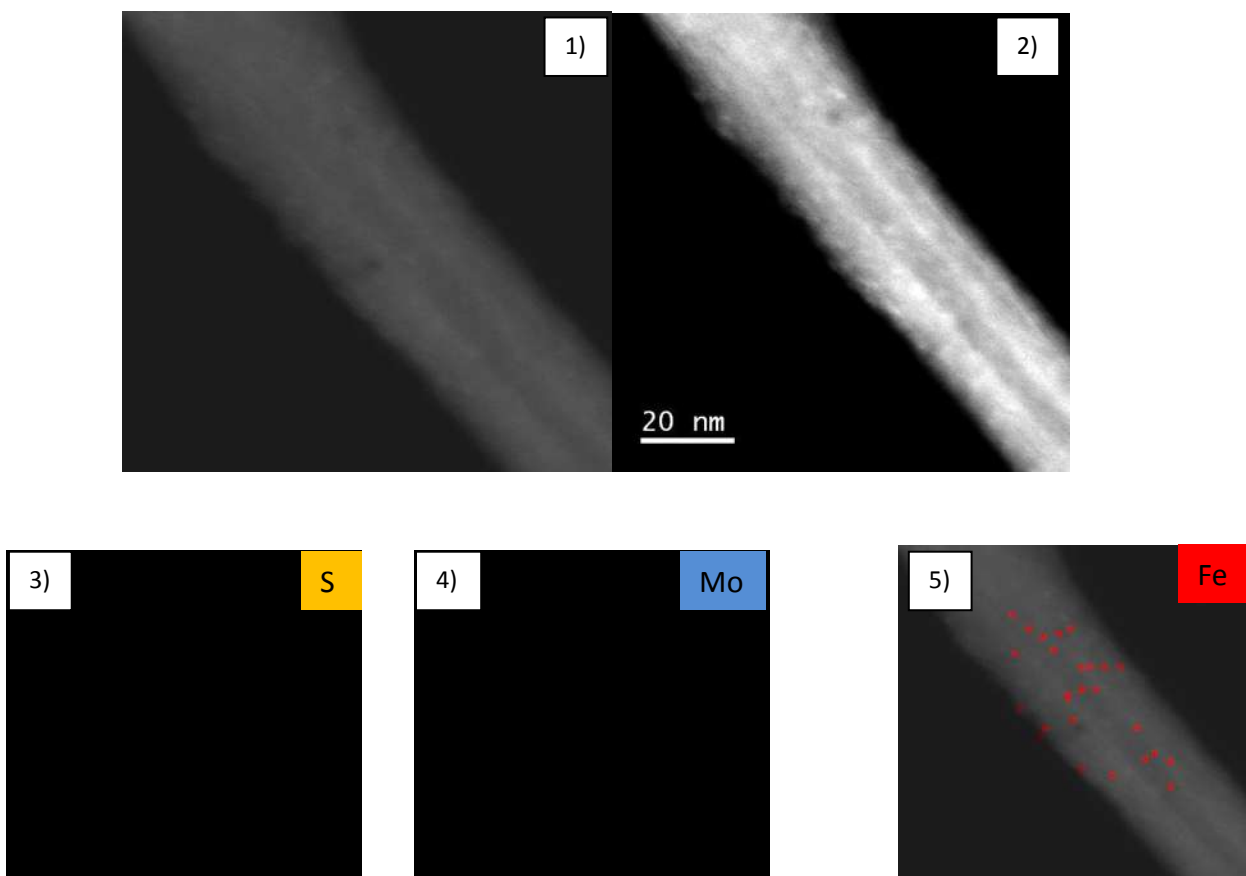


Figura 47.- Imágenes de MET. 1) y 2) muestran la dispersión de las nanopartículas metálicas en el exterior del NTC. Imágenes 3-5 señalan la localización de las nanopartículas metálicas correspondientes en el catalizador.

Análisis MET y EDXS puntual de las partículas presentes en el catalizador de CoMo soportado en NTC, posterior a reacción de DBT.

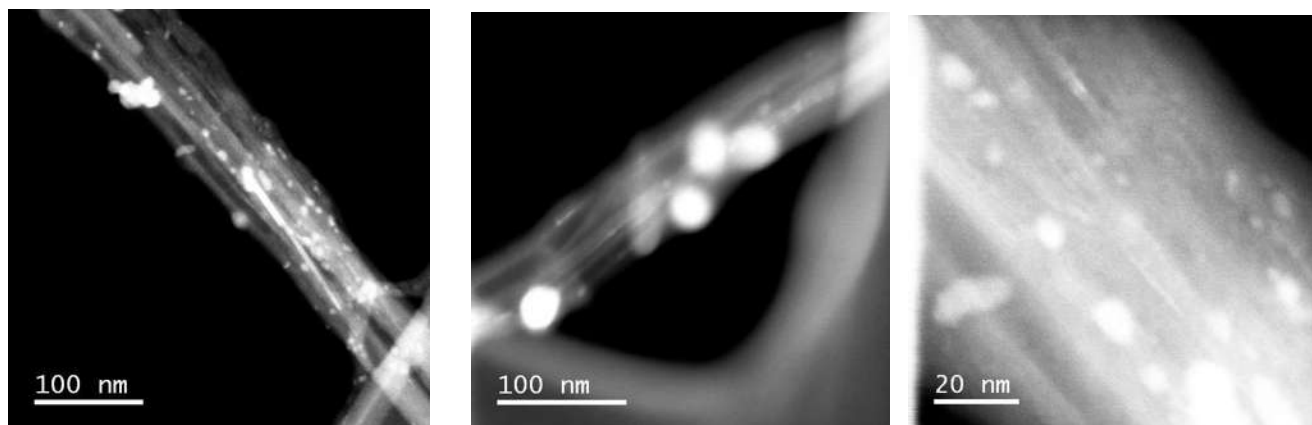


Figura 48.- En las imágenes 1-3 se aprecian los aglomerados de partículas de CoMo que se depositaron en la superficie del NTC.

En la imagen, se observan las tres figuras de los catalizadores de CoMo, y claramente se muestran los aglomerados de metales, generados por añadir un porcentaje mayor que el deseado de sales metálicas en el momento de la impregnación.

Se había especulado que estos aglomerados redujeron la actividad catalítica, al haber una dispersión menos uniforme de las nanopartículas metálicas que la que se presentó en el catalizador de FeMo

VI.- Evaluación de las propiedades catalíticas (actividad) en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT).

El método utilizado fue un análisis de 12 minutos, en el cual el punto 10.6 de tiempo de retención corresponde al dibenzotiofeno (DBT).

Las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor tipo batch Parr 4848, con las siguientes condiciones: temperatura de 320°C, presión de 800 psi, agitación constante de 700 rpm,

durante 210 minutos. Cada reacción requirió de 500 ppm de Azufre; aproximadamente 0.226g de DBT, 100ml de Hexadecano y 0.255g de cada catalizador.

Se esperaba obtener la cinética de la reacción con los catalizadores elaborados para éste proyecto, sin embargo, por la baja densidad de los mismos, se presentó la situación de pérdida de catalizador al momento de muestreo.

Cuando se procedía a tomar la muestra por medio de la válvula del reactor, la muestra no se obtenía libre de catalizador, por lo tanto se tomó la decisión de únicamente muestrear el inicio y final de la concentración para un tiempo estimado de 6 horas. Esto nos permitió conocer la conversión y por lo tanto, si los catalizadores presentaron o no actividad catalítica.

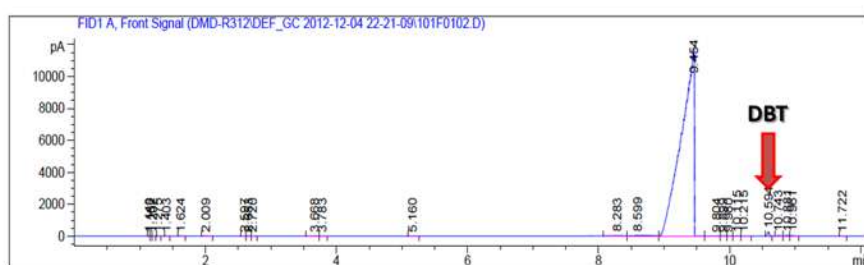


Figura 49.- Cromatograma muestra inicial de catalizador de CoMo soportado en NTC.

El pico característico del DBT aparece en un tiempo de retención aproximado de 10.59 minutos, y se ve señalado en la figura 47.

A continuación en la tabla 11 y 12 se muestran los resultados de los análisis de cromatografía y las conversiones totales de las reacciones correspondientes a los catalizadores de CoMo y FeMo.

Conversión de DBT					
muestra	catalizador	Núm. De pico	tiempo de retención (min)	% área	conversión %
inicial	CoMo	22	10.594	0.28347	5.97
final	CoMo	21	10.593	0.26656	

Tabla 10.- Conversión de DBT utilizando catalizador de CoMo.

Conversión de DBT					
muestra	catalizador	Núm. De pico	tiempo de retención (min)	% área	conversión %
inicial	FeMo	17	10.596	0.28196	12.02
final	FeMo	20	10.594	0.2368	

Tabla 11.- Conversión de DBT utilizando catalizador de FeMo.

VII.- CONCLUSIONES

Por medio del método de rocío pirolítico se sintetizaron NTC multicapa utilizados como soportes catalíticos para éste proyecto. Los NTC sintetizados son de alta calidad y su producción se puede considerar masiva.

El método de impregnación por microondas constituye una gran herramienta para crear catalizadores donde la fase activa se encuentre mejor dispersada y en un lapso inferior que métodos anteriormente usados tales como la impregnación húmeda (wet impregnation).

Respecto a la estructura, en el análisis SEM, se observa al soporte como filamentos delgados y largos en general para los tres catalizadores, sin embargo el catalizador de FeMo muestra un acortamiento y mejor distribución en su estructura.

El análisis de EDS demuestra que en los tres catalizadores se encuentran presentes los metales que se integraron, dichos se encontraron en forma de óxidos después de la calcinación. El análisis TGA nos mostró también de forma aproximada que cantidad de metales se encontraron presentes en los catalizadores, sin embargo, para poder dar cifras exactas de cada elemento sería necesario un análisis más minucioso, como analizar por DRX los residuos depositados después del TGA.

En cuanto a los resultados de las pruebas de reacción catalítica, se demostró que los dos catalizadores utilizados, sulfuros de FeMo y CoMo respectivamente soportados en NTC, presentaron actividad catalítica. El catalizador que contenía FeMo como metales presentó una mayor conversión (16.02 %) comparado con el de CoMo (5.97%).

Los tres catalizadores presentan gráficas tipo III, características de cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la ventaja de

usar NTC como soportes es la baja interacción que tienen con la fase activa metálica así como la buena dispersión de la misma que presentan. Otra característica a favor de los NTC es la longitud que poseen, la cual permite una depositación considerable de nanopartículas en su superficie.

APÉNDICE 1

III.3.- Deposición de las nanopartículas bimetálicas de M*Mo (M* = Fe, Ni, Co)

Se sintetizaron tres catalizadores bimetálicos, utilizando una solución acuosa de heptamolibdato de amonio como precursor de las partículas de molibdeno y nitrato de hierro, níquel y cobalto como precursores de Fe, Ni y Co, respectivamente. Adicionalmente se usó como surfactante AOT para mejorar la dispersión.

Cálculo de masa para la sal de Cobalto:

$$\frac{Co}{Co + Mo} = \frac{Co}{1.25515 \times 10^{-3}} = 0.3 \quad 1)$$

$$\frac{Co}{Co + Mo} = Co = (1.25515 \times 10^{-3})(0.3) = 3.76545 \times 10^{-4} \text{ mol de Co} \quad 2)$$

$$\text{Moles de Mo} = \text{Moles}_{total} - \text{Moles}_{Co}$$

$$\text{Moles}_{total} = \text{Moles}_{(Co+Mo)} = 1.25515 \times 10^{-3}$$

$$\text{Moles de Mo} = 1.25515 \times 10^{-3} - 3.76545 \times 10^{-4}$$

$$\text{Moles de Mo} = 8.78605 \times 10^{-4}$$

$$W_{MoO_3} = (8.78605 \times 10^{-4} \text{ mol de Mo}) \left(\frac{1 \text{ mol de MoO}_3}{1 \text{ mol de Mo}} \right) \left(\frac{144 \text{ g de MoO}_3}{1 \text{ mol de MoO}_3} \right)$$

$$W_{MoO_3} = 0.1265 \text{ g de MoO}_3$$

Moles de Co: 3.76545×10^{-4} mol de Co

$$W_{CoO} = (3.76545 \times 10^{-4} \text{ mol de Co}) \left(\frac{1 \text{ mol de CoO}}{1 \text{ mol de Co}} \right) \left(\frac{75 \text{ g de CoO}}{1 \text{ mol de CoO}} \right)$$

$$W_{CoO} = 0.0282 \text{ g de CoO}$$

1 g de soporte (NTC)

0.0282 g de CoO

0.1265 g de MoO₃

1.1547 g de Catalizador

Si: 1.1547 g → 100% 0.0282 g → x	Si: 1.1547 g → 100% 0.1265 g → x 10.95% MoO ₃	Si: 1.1547 g → 100% 1.0000 g → x 86.60% NTC
2.44% CoO		

2.44% de CoO

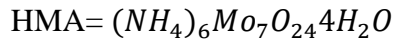
10.95% de MoO₃

86.60 % NTC

$$W_{sal\ Co} = 3.76 \times 10^{-4} \text{ mol de } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \left(\frac{291.03 \text{ g } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \right) \left(\frac{1}{0.98} \right)$$

$$W_{sal\ Co} = 0.11166 \text{ g de } Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

Cálculo de masa para la sal de Molibdeno:



HMA= heptamolibdato de amonio tetrahidratado

$$0.0282 \text{ g de CoO} \left(\frac{1 \text{ mol de CoO}}{75 \text{ g de CoO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de CoO}} \right) \left(\frac{291.03 \text{ g de Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{1}{0.98} \right) =$$

$$= 0.1116 \text{ g de Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$0.1265 \text{ g de MoO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol de MoO}_3}{143.94 \text{ g MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de HMA}}{7 \text{ mol de MoO}_3} \right) \left(\frac{1235.86 \text{ g de HMA}}{1 \text{ mol de HMA}} \right) \left(\frac{1}{0.99} \right) =$$

$$= 0.1567 \text{ g de HMA}$$

Cálculo másico para la sal de hierro:

Sal de Fe: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Nitrato de hierro (III) nonahidratado

$$PM_{\text{sal de Fe}} = 403.997 \text{ g/mol}$$

$$PM_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159.7 \text{ g/mol}$$

En los tres catalizadores a preparar, la relacion molar de sales metálicas (fase activa) es la misma.

$$\text{moles de Fe} = 3.76 \times 10^{-4}$$

$$W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = (3.76 \times 10^{-4} \text{ mol de Fe}) \left(\frac{1 \text{ mol de Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol de Fe}} \right) \left(\frac{159.7 \text{ g de Fe}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol de Fe}_2\text{O}_3} \right)$$

$$W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.030065 \text{ g de Fe}_2\text{O}_3$$

86.46 % NTC

10.93% de MoO_3

2.61% de Fe_2O_3

$$0.030065 \text{ g de } Fe_2O_3 \left(\frac{1 \text{ mol de } Fe_2O_3}{159.7 \text{ g de } Fe_2O_3} \right) \left(\frac{2 \text{ mol de } Fe(NO_3) \cdot 9H_2O}{1 \text{ mol de } Fe_2O_3} \right) \left(\frac{403.997 \text{ g de } Fe(NO_3) \cdot 9H_2O}{1 \text{ mol de } Fe(NO_3) \cdot 9H_2O} \right) \left(\frac{1}{0.98} \right)$$
$$= 0.1555226 \text{ g de } Fe(NO_3) \cdot 9H_2O$$

Cálculo de Masa para la sal de níquel:

Sal de Ni: $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Nitrato de níquel (II) hexahidratado

$$PM_{sal \text{ de Ni}} = 290.716 \text{ g/mol}$$

$$PM_{NiO} = 74.71 \text{ g/mol}$$

En los tres catalizadores a preparar, la relación molar de sales metálicas (fase activa) es la misma.

$$\text{moles de Ni} = 3.76 \times 10^{-4}$$

$$W_{NiO} = (3.76 \times 10^{-4} \text{ mol de Ni}) \left(\frac{1 \text{ mol de NiO}}{1 \text{ mol de Ni}} \right) \left(\frac{74.71 \text{ g de NiO}}{1 \text{ mol de NiO}} \right)$$

$$W_{NiO} = 0.02813 \text{ g de NiO}$$

86.61 % NTC

10.95% de MoO_3

2.44% de NiO

$$\begin{aligned}
 W_{sal Ni} &= 0.02813 \text{ g de NiO} \left(\frac{1 \text{ mol de NiO}}{74.71 \text{ g de NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de NiO}} \right) \left(\frac{290.716 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{1}{0.994} \right) \\
 &= 0.11013 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}
 \end{aligned}$$

REFERENCIAS

- [1] López T. J., 2009, Síntesis de nanotubos de carbono por pirolisis de alfa-pineno: modelo matemático y validación experimental. 57-63.
- [2] Secretaría de medioambiente y recursos naturales, Informe de la situación del medio Ambiente en México del 2010: “compendios de estadísticas ambientales”. México 2011.
- [3] Antony Stanislaus, Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana. *Catalysis Today* 153 (2010) 1–68.
- [4] Lu Wang, Yongna Zhang, Yuliang Zhang, Zongxuan Jiang and Can Li. *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 12571 – 12575.
- [5] Yanjiao Yi, Bingsen Zhang, Xin Jin, Lei Wang, Christopher T. Williams, Guang Xiong, Dangsheng Su, Changhai Liang. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 351 (2011) 120– 127.
- [6] Karolina Jaroszevska, Marek Lewandowski, Jolanta R. Grzechowiak, Bartłomiej Szyja. *Catalysis Today* 176 (2011) 202– 207.
- [7] M. Breyse, P. Afanasiev, Ch. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today* 86 (2003) 5.
- [8] P. J. Li, Y. Chai, X. L. Zhou, Q. F. Zhang, J. L. Wu, *Catalysis Today* 13 (2005) 377.
- [9] B. Yoon, C. M. Wa, *J.A.C.S. communications*, published on web 11/16/2005.
- [10] L.Guczi, G. Stefler, O. Gerszti, Zs. Koppány, Z. Kónya, E. Molnàr, et al, *Journal of Catalysis*, 244, (2006) 24.
- [10] Haiyang Chen, Xichen Zhou, Hongyan Shang, Chenguang Liu, Jieshan Qiu, Fei Wei. *Journal of Natural Gas Chemistry* 13 (2004) 209-217.

- [11] Hong-Yan Shang, Chen-Guang Liu, Rui-Yu Zhao, Ming-Bo Wu, Fei Wei. Chinese Journal of Chemistry Vol. 22, Issue 11 (2004) 1250-1256.
- [12] Wenkui Yin, Mei Li, Hongyan Shang, Chenguang Liu, Fei Wei, Journal of Natural Gas Chemistry 14 (2005) 163–167.
- [13] Dong, K., Ma, X., Zhang, H. and Lin, G. Journal of Natural Gas Chemistry 15(1) 2006 28-37.
- [14] Shang Hongyan, Liu Chenguang, Xu Yongqiang, Qiu Jieshan, Wei Fei. Fuel Processing Technology vol. 88 (2) (2007) 117-123.
- [15] I. Eswaramoorthi, V. Sundaramurthy, Nikhil Das, A.K. Dalai, J. Adjaye. Applied Catalysis A: General 339 (2008) 187–195.
- [16] Stefan Kasey Sigurdson. Thesis submitted to the College of Graduate Studies & Research, Master of Science Degree in the Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, SK Canada, December 2009.
- [17] Breysse M., Geantet C., Afanasiev P., Blanchard J., Vrinat M. Catalysis Today, 3-13 (2008) 130.
- [18] S. Iijima, Carbon. Nature, 354, (1991) 56.
- [19] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, Nature, 358, (1992) 220.
- [20] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, Science, 273 (1996) 873.
- [21] R. Seidel, G. S. Duesberg, E. Unger, A. P. Graham, M. Liebau, F. Kreupl, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 1888.

- [22] W. Z. Li, S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, et. al.,
Science, 274 (1996) 1701.
- [23] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Casell, H. Dai,
Science, 283 (1999) 512.
- [23] A. Aguilar, W. Antunez, G. Alonso, F. Paraguay, F. Espinoza, M. Miki,
Diamond and Related Materials, 15(9) (2006) 1329.
- [24] R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, Chem - Phys. Lett., 267(3, 4) (1997) 276.
- [25] B. Q. Wei, R. Vajtai, Y. Jung, J. Ward, R. Zhang, G. Ramanath, et. al., Nature,
416, (2002) 495.
- [26] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, A. Sarkar,
Carbon, 33(7) (1995) 873.
- [27] D. Pradhan, M. Sharon, Materials Science and Engineering B 96 (2002) 24.
- [28] J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, S. Jiménez-Sandoval and M. Avalos-Borja,
Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol.8 (2008) 6509–6512.
- [29] A. Govindaraj, C. N. R. Rao, Pure Appl. Chem., 74(9) (2002) 1571.
- [30] M. S. Mohlala, X.Y. Liu, J. M. Robinson, N. J. Coville, Organometallics, 24,
(2005) 972.
- [31] Pavel Afanasiev, Igor Bezverkhyy, Applied Catalysis A: General 322 (2007)
129–141.
- [32] C. Song, X. Ma, Appl. Catal. B 41 (2003) 207.

- [33] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., "Physical Properties of Carbon Nanotubes", Imperial college press, London, 1998, 74-77.
- [34] Favennec, J. P. 2005. Oil and natural gas supply for Europe. *Catalysis Today* 106: 2+9.
- [35] S. Rossini, *Catalysis Today* 77, 2003, 467-484.
- [36] B. Jiménez "La contaminación ambiental en México". Ed. Limusa, México 2001.
- [37] Giogis MJ. Gates B.C. Reviews. *Ind. Eng. Chem. Res* 30 (1991) 2021.
- [38] Favennec, J. P. 2005. Oil and natural gas supply for Europe. *Catalysis Today* 106: 2+9.
- [39] Pawelec, B., Damyanova, S., Mariscal, R., Fierro, J.L.G., Sobrados, I., Sanz, J. Petrov, L., *J. Catal.* 223 (2004) 86-97.
- [40] Lauritsen J. V., Helveg S., Lægsgaard E., Stensgaard I., Clausen B. S., Topsøe H., Besenbacher F. *J. Catal.* 197(2001) 1.
- [40'] Stiefel, E. I., Pan, Wie-Hin, Chianelli, R. R., and Ho, T. C. 1986. Hydrotreating using self-promoted molybdenum and tungsten sulfide catalysts formed from bistetrathiometalate precursors. US Patent No. 4,581,125.
- [41] Rana, M.S., Ancheyta, J., Rayo, P., Maity, S.K. 2004. Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hydrodesulfurization of Maya crude. *Catalysis Today* 98: 151+160.
- [42] K.-Ch. Park, D.-J. Yim, S.-Ki Ihm, *Catal. Today* 74 (2002) 281-290.
- [43] Kabe, T., Ishihara, A., Qian, W. 1999. Introduction to Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation, Chemistry and Engineering.* Kodansha and WILEY+VCH. Tokyo, 4+16, 36+37, 350+352.
- [44] Lee, J.S., Oyama, T., Boudart, M. 1987. Molybdenum carbide catalysts: I. Synthesis of unsupported powders. *Journal of Catalysis* 106: 125+133.

- [45] Topsøe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E. 1996. Hydrotreating Catalysis+ Catalysis, Science and Technology. Springer+Verlag, Berlin, Vol. 11.
- [46] Giogis MJ., Gates B.C. Reviews, Ind. Eng. Chem. Res 30 (1991) 2021.
- [47] Hoalla, M.; Biederick, D.H., Sapre A.V. Nag, N.K. de Beer. V.H.J. Gates B.C.; Kwart H.J. Catal. 61 (1980) 523.
- [48] Chianelli R. R., Daage M. Hidrotreating Catalysis- Preparation, Characterization and performance; serie: Studies in Surface Science and catalysis Ed. Elsevier science publishers vol. 50(1989) 1.
- [49] Aronsson B., Lundström T., Rundqvist S. Borides, silicides and phosphides. Methuen, London/ Wiley, New York, 1965.
- [50] Kapteijn F., Moulijn J. A., Tarfaoui A. p401 en “Catalysis”, An integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis de la serie Studies in surface Science, Elsevier, Holanda, 1995.
- [51] Mangnus P. J.; Van Veen J. A. R., Eijsbouts S., de Beer V. H. J., Moulijn J. A. Appl. Catal. 61(1990) 99.
- [52] Le Page J. F; Cosyns J., Courty P., Freund E., Franck J. P., Jacquin Y., Juguin B., Marcilly C., Martino G., Miquel J., Montarnal R., Sugier A., Van Landeghem H. MC Alejandro Montesinos Castellanos. Applied heterogeneous catalysis, Design, manufacture, use of solid catalysts. Publicaciones del Instituto Francés del Petróleo (1987) Francia.
- [53] Edington J. W. Electron diffraction in the electron microscope, monografía 2. MacMillan Pres LTD: (1975). Escocia.
- [54] Kabe T., Ishihara A., Quian W., Hydrodesulphurization and hydrodenitrogenation, chemistry and Engineering. Tokio, Japón. Ed. Wiley-VCH, (1999).
- [55] Alonso, G., Berhault, G., Aguilar A., Collins, V., Ornelas, C., Fuentes, S., Chianelli, R.R. 2002. Characterization and HDS Activity of Mesoporous MoS₂ Catalysts

Prepared by in Situ Activation of Tetraalkylammonium Thiomolybdates. *Journal of Catalysis* 208: 359+369.

[56] Hensen, E.J.M, De Beer, V.H.J., van Santen, R.A. 1997. Transition Metal Sulphides, Chemistry and Catalysis. Weber, T., Prins, R., van Santen, R.A. (Eds.). NATO ASI Series, Kluwer, Dordrecht, p. 169.

[57] Lee, S.L., De Wind, M., Desai, P.H., Jonson, C.C., Asim Mehmet, Y. *Fuel Reformulation* 5 (1993) 26-31.

[58] Liang, K.S., and Chianelli, R.R. 1986. Structure of poorly crystalline MoS₂ a modeling study. *Journal of Non-Crystalline Solids* 79: 251+273.

[59] Olivas, A., Avalos, M., Fuentes, S. 2000. *Evolution of crystalline phases in nickel+tungsten sulfide catalysts*. *Materials Letters* 43: 1+5.

[60] Kabe, T., Ishihara, A., Qian, W. 1999. *Introduction to Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*. Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation, Chemistry and Engineering. Kodansha and WILEY+VCH. Tokyo, 4+16, 36+37, 350+352.

[61]<http://nanotubosdecarbono.com/>

AGRADECIMIENTOS:

Primeramente, agradezco a Dios por darme la familia tan maravillosa que siempre me ha apoyado y que es parte fundamental en todo lo que hago.

A mis abuelitos maternos, por su comprensión, cariño y apoyo durante todos estos años que he compartido con ellos. A mi hermana Lulú, que por nada la cambiaría, por su apoyo y cariño. Al Ing. Genaro por su buena voluntad siempre conmigo y mi familia y por ayudarme en todos los sentidos, sobre todo en mi desarrollo profesional.

Al mejor compañero en la vida que me pudo tocar, mi hermano José, sin tí definitivamente la vida sería muy aburrida. Gracias por tu disposición siempre a pasar ratos de calidad conmigo y por ser tantas veces el motor en mi vida para ser mejor cada día y un ejemplo a seguir en tu vida. Aunque no te lo digo a diario, recuerda que te amo.

Ampliamente quiero agradecer al Dr. Julián López Tinoco y al M. C. Jesús Cornelio por haberme proporcionado no sólo su ayuda durante este proyecto, sino también la oportunidad de tener dos nuevos y grandes amigos. Gracias por ayudarme a ver el enfoque científico de acuerdo a su experiencia y por su disposición para ayudarme tan desinteresadamente en esta tesis.

A mis asesores, el Dr. Rafael Huirache Acuña y el Dr. Javier Lara Romero. Para mí, fue una de las mejores experiencias haber tenido un asesor como usted, Dr. Huirache. El saber que contaba con su apoyo durante este trayecto y sobre todo la disposición que siempre hubo de su parte no sólo para con respecto a la tesis, sino también como un orientador, son cosas que nunca olvidaré. Gracias por ser elemento fundamental para poder lograr este proyecto y los venideros.

Al Dr. Gabriel Alonso, por recibirme durante la estancia en el CNyN de Ensenada y por haberme guiado en mi experimentación mientras me encontré ahí. También agradezco al M.C. Martín López, al Dr. Noé Díaz de León, a Margarita Martínez por toda la ayuda y amistad que me brindaron estando ahí.

No menos importante, a mis amigos y amigas, por ser siempre ese escape tan necesario en ocasiones y por ayudarme dándome ánimos y cariño a su manera cada uno. Gracias por creer en mí.

Y finalmente, a la responsable de encontrarme donde estoy en este momento, a mi madre, gracias má por ser la autora de mis sueños e incentivarme a creer que el cielo es el límite, por apoyarme y siempre estar ahí a pesar de todo. Por todo lo que has hecho para sacarnos adelante y por ayudarme a que este sueño en particular se hiciera realizar. Te amo mamá, ¡eres la mejor madre del mundo!.

ESTA TESIS VA DEDICADA A TI, MAMÁ ...