

4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

4.1 Generalidades

El petróleo es transformado a diversos productos a través de procesos físicos y químicos. El principal proceso dentro de la refinación del petróleo es la destilación. En la torres de destilación se separan los líquidos y los vapores en fracciones de acuerdo a su peso molecular y temperatura de ebullición.

Tabla 1. Composición del petróleo.

%	COMPONENTE
83-86	Carbono
11-13	Hidrógeno
3	Azufre
Resto	Nitrógeno, Oxígeno y metales.

Tabla 1. 2. Fracciones del petróleo y sus usos más comunes.

Nombre de la fracción	Rango de ebullición	Uso
Gas combustible (GLP)	-160 a -40	Combustibles de refinerías.
Propano (GLP)	-40	Combustible doméstico.
Butanos	-12 a -1	Incrementa la volatilidad de la gasolina en climas fríos.
Nafta ligera	-1 a 150	Componentes de la gasolina junto con la alimentación del reformador de nafta pesada.
Nafta pesada	150 a 205	Es una alimentación de los reactores reformadores y con gasóleos ligeros, además de ser combustible de aviones.
Gasolina	-1 a 180	Combustible de motores.
Queroseno	205 a 260	Es un aceite combustible
Petróleo	205 a 290	Aceite combustible.
Gasóleos ligeros	260 a 315	Combustible para caldera y son partes de los componentes del diesel.
Gasóleos pesados	315-425	Alimentación del cracking catalítico.
Aceites lubricantes	>400	Lubricación.
Gasóleos de vacío	425-650	Alimentación del cracking catalítico.
Residuo	>650	Aceite pesado, Asfalto.

4.2 ¿Qué son los gasóleos ligeros?

Se obtienen a temperaturas de 215-337 °C. Su estructura molecular tiene de 15 a 23 carbonos. El porcentaje de azufre contenido en este corte es de 2.071 %¹⁹.

Entre las propiedades que lo caracterizan se encuentra el número de cetano que es el control del retraso de la ignición y es muy importante en la combustión de un motor diesel. Pues cuanto mayor sea éste menor tendencia tendrá al “golpeteo” es decir, la medida de la capacidad del combustible para quemarse en el menor tiempo posible; lo anterior muestra la eficiencia de la combustión del gasóleo en el motor, produciendo así la máxima cantidad de energía aprovechable.

El uso de diesel es importante por varias razones: es un producto costeable para la industria, posee la capacidad de suministrar una buena cantidad de energía para mover grandes máquinas y proporciona un mayor rendimiento en los motores.

4.3 Pero... ¿Cómo se destila un gasóleo?

Es una separación física de las diferentes fracciones del petróleo, que se lleva a cabo en una torre de destilación, dependiendo de sus puntos de ebullición.

Alimentamos la torre con crudo, de ahí pasa a un flash donde separamos el líquido del gas, éste último se recircula y el primero sale como fracción del crudo.

Si es una columna de platos el gas sube y al mismo tiempo se condensa porque la temperatura de los platos es más baja encontrando, con ello, una resistencia en su trayectoria con el plato posterior el cual detiene el líquido y lo manda al plato anterior de esa forma nuevamente obtengo otra fracción del crudo de acuerdo a la temperatura marcada por el sensor equivalente a este corte.

La temperatura correspondiente al punto de ebullición de los gasóleos ligeros corresponde al rango: 215-337¹⁹

En el punto más alto de la columna se encuentra la temperatura más baja y los componentes más volátiles. En la parte más baja se encuentra la temperatura más alta y los compuestos más pesados.

La volatilidad de un componente depende de su electronegatividad, la cual es una propiedad intrínseca del compuesto, y con ello se forma el impedimento estérico.

4.4 El diesel... Un gran contaminante

Una tercera parte de las emisiones contaminantes al aire corresponden a vehículos que utilizan como combustible diesel de transporte mercantil, de carga y de uso intensivo, que circulan dentro y fuera del área urbana²⁰.

Entre los principales contaminantes del gasóleo se encuentran elementos como el Azufre, que por sus diversas características es necesario reducir.

Este azufre se encuentra combinado con otros elementos dentro del gasóleo formando componentes químicos que, al momento de combustionarse, corroen el motor y el SO_2 generado por la combustión de hidrocarburos azufrados, presentes en el combustible, pertenecientes a la familia del tiofeno y mercaptanos, y causantes de una grave contaminación. La concentración de SO_2 en los gases de escape depende del contenido total de azufre en el combustible. Los componentes químicos que se encuentran en el combustible aparecen como anhídrido sulfuroso (SO_2) y anhídrido sulfúrico (SO_3) que luego de la combustión a más de 100°C , se transformarían en ácido sulfuroso (H_2SO_3) o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Al reaccionar éste último con sales inorgánicas forma partículas sólidas de sulfatos que son emitidas también en el escape de los automóviles.

El diesel de bajo contenido de azufre (15 ppm) se requiere tanto para introducir nuevas tecnologías de vehículos pesados en México. Esta medida permitirá la introducción de tecnologías avanzadas para abatir emisiones de óxidos de nitrógeno y partículas suspendidas aplicables a las nuevas generaciones de vehículos nuevos y a las unidades que se encuentran en circulación. Adicionalmente, la reducción de azufre en el diesel contribuirá a una reducción a las emisiones de bióxido de azufre, lo cual significará a su vez, una reducción adicional de la concentración de partículas en la atmósfera, al mejoramiento de la visibilidad y de las emisiones de los precursores de la lluvia ácida. Este último fenómeno provocado por el azufre, contenido en los combustibles, al ser quemado se transforma en bióxido de azufre que en presencia del ozono, los rayos ultravioleta y la humedad de la atmósfera, se convierte en ácido sulfúrico y se precipita con las lluvias el agua ácida se filtra a través de la tierra y forma sales de metales tóxicos como el arsénico, cobre, mercurio, etc., que son solubles en agua. Estas sales acaban en los ríos subterráneos y lagos que proveen el agua que consumimos, y provocan una contaminación que no es fácil de eliminar con los procesos usuales de potabilización.

Con respecto a este gran problema, en Estados Unidos, a partir de junio del 2006, las refinerías deben comenzar a producir diesel con un máximo de 15 ppm de azufre. En la Unión Europea el límite se fijará en 50 ppm para el 2005, norma EURO III, vigente en la Unión Europea desde julio del 2000, la norma EPA 98, definida por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos, rige en dicho país desde 1998²⁰.

En Japón, en finales de 1989, el consejo central de la agencia ambiental para el control de la contaminación ambiental instituyó un programa de control del gas de escape para los vehículos diesel. Al igual, los fabricantes de vehículos exigieron la mejora en la

calidad del gasóleo deseando que el contenido del azufre en el que era entonces de 0.5%, fuera reducido a 0.2% antes de 1992 y 0.05% antes de 1997³.

La Unión Europea y Norte América están planeando moverse hacia límites de azufre de 10 y 15 ppm (también llamado "sin azufre") en diesel, respectivamente, durante mediados de esta década, para hacer posible el aprovechar las tecnologías de reducción de emisiones de diesel avanzadas que tienen extremadamente baja tolerancia para el azufre, tales como trampas de partículas, catalizadores, etc.

En los vehículos diesel, reducir el azufre no solamente baja las emisiones SO₂, también puede reducir significativamente las emisiones de partículas. Es una de las pocas sustancias que, además de la formación de hollín, parece ser el mecanismo primario para la iniciación de partículas ultra finas en el escape de diesel, produciendo partículas recién formadas de alrededor de 1 nanómetro. A pesar de que las partículas de sulfatos dan cuenta de sólo una pequeña fracción del volumen o masa de partícula, ella es responsable de una gran fracción de números de partículas. Y las nanopartículas de sulfato proveen un área relativamente grande de superficie sobre la cual las especies HC se condensan, lo que provoca un crecimiento de partículas y también incrementa la toxicidad de ellas²¹

Incluso sin el beneficio de controles de emisiones adicionales, el reducir los niveles de azufre en el diesel lleva a bajar las emisiones de MP totales y a una disminución sustancial en la toxicidad de las partículas formadas. Una serie de oportunidades de pruebas ha apoyado esta conclusión. En Dinamarca, una reducción en los niveles de azufre del combustible desde 440 a 70 ppm llevó a una reducción de 56% en los números de partículas emitidas de los vehículos diesel. Las pruebas sobre camiones diesel japoneses demostraron que una reducción en el azufre del combustible desde 400 a 2 ppm cortaba la masa de emisiones MP a la mitad. En otras pruebas de camiones diesel de carga pesada en los EE UU, una caída en el azufre del combustible desde 368 a 54 ppm produjo una reducción de 14% en las emisiones de MP²¹

Por ello las compañías petroleras mundiales utilizan dentro de su proceso de refinamiento uno de gran importancia para la reducción del azufre y este es el proceso de hidrodesulfurización.

Las tendencias futuras esperadas por las compañías automotrices gracias a la reducción de azufre en el combustible son:

- ◆ Catalizadores de oxidación diesel (DOCs) son la tecnología de control de emisiones de post- tratamiento más común que se puede encontrar en los vehículos diesel actuales. Los catalizadores de oxidación pueden aumentar la tasa de oxidación de SO₂, llevando a espectaculares aumentos en las emisiones de nanopartículas de sulfato. La conversión de sulfato también depende de la eficiencia total del catalizador, con catalizadores más eficientes capaces de convertir cerca del 100% del SO₂ en el escape a sulfato. En operación a alta temperatura, generada por alta velocidad o condiciones de operación de carga, el DOC acelera la oxidación del SO₂, aumentando la formación de partículas de sulfato. Un DOC, cuando se usa con combustibles de mayor azufre, puede

aumentar importantemente las emisiones de las partículas más pequeñas y potencialmente más dañinas.

- ◆ Los filtros de partículas proveen un efectivo control de las emisiones de CO y HC, el cual es menos impactado por el azufre del combustible. Los DPFs reducen en gran medida las emisiones de benceno, hidrocarburos aromáticos policíclicos, alquenos, tales como el butadieno 1,3 y otros contaminantes gaseosos dañinos y no regulados. La eficiencia medida para el control de CO fue entre 90 y 99%, y para el HC fue entre 58 y 82%, teniendo como resultado de 1 a 2 órdenes de emisiones menores en magnitud para estos contaminantes que para la gasolina y vehículos GNC²¹

- ◆ Implementar absorbedores en las nuevas tecnologías aplicadas al sistema de transporte para reducir emisiones de importantes contaminantes como los óxidos de nitrógeno.

4.5 Proceso de hidrodesulfurización

La hidrodesulfurización es un proceso donde el gasóleo es tratado en combinación con el hidrógeno, alta temperatura y catalizadores para obtener un gasóleo sin azufre. En la industria petrolera es muy importante ya que las fracciones del petróleo poseen un alto contenido de heteroátomos y su estructura molecular es grande y compleja. Al tratarlas catalíticamente se favorece el rompimiento de las macromoléculas y la remoción de heteroátomos.

La hidrodesulfurización involucra reacciones de la siguiente forma:



Los principales componentes azufrados son:

- ◆ Tiofénicos representando un 23 % y dentro de esta clasificación el componente con mayor presencia es el 4,6 DMDBT ocupando el 35 %.
- ◆ No tiofénicos representan 77 %³.

Los dibenzotiofenos sustituidos (DBT), y DBT sustituidos en las posiciones 4,6 están entre los compuestos azufrados más refractarios del gasóleo⁶.

El compuesto azufrado 4,6 dimetildibenzotiofeno crea un impedimento estérico para la interacción entre el azufre y los sitios activos en el catalizador⁴.

El funcionamiento total del proceso profundo de hidrodesulfurización (HDS) para el gasóleo está avanzando con mejora en catálisis y progresos en diseño de proceso³.

4.6 Catalizador

La actividad catalítica de un catalizador no depende de su composición sino de su estructura, de igual forma esta actividad es función del comportamiento de los metales activos sobre el soporte.

Un catalizador consta de tres partes:

- ◆ Fase activa
- ◆ Promotor
- ◆ Soporte

Fase activa.- es la que hace posible la reacción química en las condiciones establecidas, específicamente hablamos de los metales impregnados en los poros del soporte.

Promotor.- son aquellos que unidos a la fase activa le permiten al catalizador ser activo, selectivo y estable.

Soporte.- le proporciona un área a la fase activa para que ahí se lleve a cabo la reacción de manera que todas sus propiedades catalíticas sean optimizadas.

En el proceso de hidrodesulfurización se utilizan comúnmente catalizadores soportados, sobre los cuales se dispersa molibdeno y se adhiere como promotor cobalto o níquel tratando de aumentar la actividad de hidrodesulfurización. Estos metales son usados en estado sulfidizado³.

El catalizador puede desactivarse por:

- ◆ El desgaste en la estructura cristalina del catalizador.
- ◆ La colocación de materiales extraños en los sitios activos de la superficie catalítica. Este proceso es denominado envenenamiento.

La elección del catalizador a utilizar depende de la duración de su vida activa, la cual se estima calculando la velocidad de acumulación del coque sobre él mismo considerando los efectos de éste al cubrir la superficie metálica del catalizador y su acción inhibitoria en la difusión de moléculas de diesel dentro del catalizador³.

La superficie de los óxidos metálicos está formada fundamentalmente de átomos de oxígeno, grupos hidroxilos y, en menor proporción, de átomos metálicos expuestos. Las propiedades químicas de los óxidos metálicos son fuertemente afectadas por la cantidad de localización de carga. Los aniones de oxígeno se comportan como bases de Lewis, los cationes metálicos se comportan como ácidos de Lewis. La fuerza y la concentración superficial de los centros ácidos y básicos depende principalmente de la naturaleza del enlace M-O. Los óxidos de naturaleza ácida tienen por lo general un enlace covalente mientras que los óxidos básicos tienen un enlace iónico¹³.

4.7 Soporte

Un soporte es un material inerte e inactivo, sirve de base a los metales, quienes son los componentes activos ocultos en sus poros.

Sus características esenciales son:

- ◆ Poseen una superficie específica grande, ahí los metales depositados forman un área específica mayor.
- ◆ Asegura buena dispersión metálica e incrementa la estabilidad y vida del mismo.
- ◆ Provee una gran área específica activa, lo que puede resultar un decremento en el envenenamiento o desactivación del catalizador.
- ◆ La actividad del catalizador depende del número de sitios activos y la distancia entre ellos, la cual puede ser controlada con la ayuda de soportes específicos.

Definiendo como sitio activo un punto sobre la superficie del catalizador que puede formar enlaces químicos fuertes con un átomo o molécula adsorbida. Un átomo fijado en una superficie posee cargas electrónicas no balanceadas y esto nos lleva a la existencia de una energía libre superficial en ese lugar que finalmente atraen moléculas afines a esas valencias libres y en el momento en que son adsorbidas producen un reordenamiento electrónico.

La acción del catalizador también se define cuando los reactantes entran a los poros, reaccionan y el producto sale de los mismos. Los poros pueden controlar el tiempo de residencia de varias moléculas próximas a la superficie activa catalíticamente al grado que sólo permite reaccionar las moléculas deseadas.

El tamaño del diámetro de los poros determina la difusión de los reactantes y con ello de la velocidad de la reacción, si un poro es de diámetro pequeño limita la difusión y reduce la velocidad de reacción global.

De igual forma un diámetro de poro muy grande producirá una disminución en el área específica, reduciendo el número de sitios activos y la consecuente actividad catalítica.

Sin embargo, la eficiencia de la reacción no depende exclusivamente de la porosidad del catalizador sino también deben tomarse en cuenta características como la selectividad, acidez y actividad².

Un tipo de soporte catalítico contiene en su superficie grupos ácidos debido al gradual removimiento de agua en los tratamientos térmicos. Dentro de este grupo están incluidas las zeolitas (aluminio-silicatos con estructura cristalina bien definida y con cavidades periódicas dentro de su estructura). El soporte de alúmina- sílica es refractario como consecuencia de que su estructura resiste altas temperaturas.

Por lo tanto, el área en la sílica-alúmina juega un rol importante pues contiene poros muy finos y la superficie de éstos suministra el área necesaria para obtener una alta velocidad de reacción.

Estos soportes son utilizados por las industrias petroleras y manifiestan un notable mejoramiento en la eficiencia del proceso de hidrodesulfurización.

4.7.1 ¿Qué son las zeolitas?

Las zeolitas son complejos polímeros inorgánicos basados en una red tridimensional, que están formadas por estructuras tetraédricas de aluminio y silicio unidas por iones de oxígeno, que poseen una gran variedad de canales y cavidades las cuales se encuentran ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible. El tamaño y la forma del poro traen como consecuencia la selectividad en la reacción de una zeolita. La selectividad se presenta de dos formas:

- ◆ La selectividad de reactantes ocurre cuando el tamaño de apertura del poro, sólo admite cierto tipo de moléculas y excluye a las más grandes¹.
- ◆ La selectividad de productos ocurre cuando las moléculas que se forman de la reacción interna del catalizador logran salir de sus canales. Cuando los productos no pueden difundirse, se convierten en moléculas más pequeñas o depósitos de coque dentro del poro¹.

Estas estructuras se encuentran altamente hidratadas, y al deshidratarse desarrollan una estructura porosa con diámetros de 3 a 10 Amstrongs. Su tamaño depende del tipo de zeolita, cantidad de cationes y la naturaleza de su tratamiento¹.

Es posible separar moléculas en función del tamaño usando una zeolita de diámetro apropiado; sin embargo, la forma también es característica fundamental en la selección realizada por las zeolitas.

La selectividad se encuentra controlada por anillos de oxígeno que forman los poros y se le conoce como difusión configuracional¹.

La configuración de las moléculas reaccionantes debe ser controlada por los átomos del catalizador en sitios específicos dentro de la colocación de la zeolita.

4.7.2. Acidez en las zeolitas

La acidez en la zeolita se produce en la etapa de la calcinación (550 °C) pues, la plantilla orgánica depositada dentro de la estructura al calentarse libera gas amoníaco (NH₃) y sólo queda un protón (H⁺) provocando la acidez de Brönsted, en la cual existe una donación de protones, dicho protón (es) establece(n) un equilibrio de cargas uniéndose al silicio y oxígeno adyacente a un aluminio tricoordinado. Los sitios ácidos de Brönsted se localizan sobre la superficie interna de los canales de la zeolita. El lugar desocupado puede ser ocupado ahora para la adsorción o catálisis de un reactante o

molécula prueba como aceptor de electrones¹³. La capacidad de las zeolitas, principalmente, reside en que se comportan como sólidos ácidos catalizando reacciones de hidrocarburos que transcurren a través de intermediarios carbocatiónicos.

4.7.3 Silicoaluminofosfatos o SAPO

Están formados por silicio, aluminio y fósforo, a su vez enlazados por átomos de oxígeno. Su estructura es una red tridimensional y cuenta con poros formados cada uno por 8 anillos.

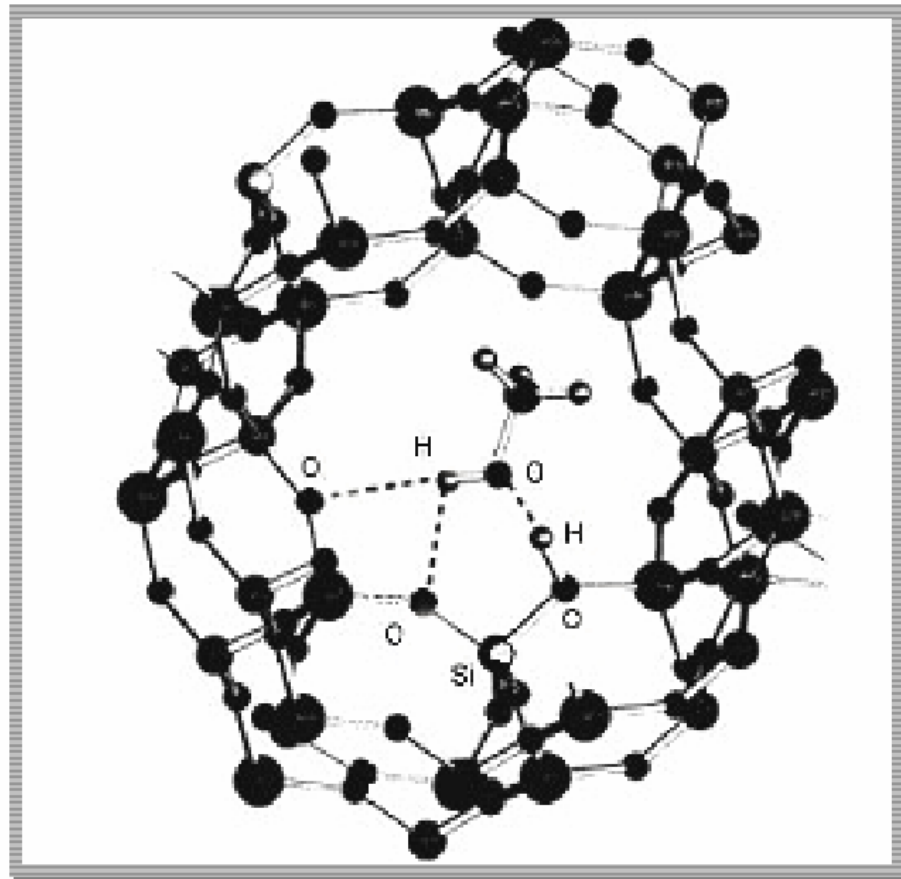


Figura 1. Estructura zeolítica SAPO-34

El intercambio iónico puede ser utilizado para colocar cationes en sitios específicos de la estructura creando de esta forma sitios activos, debido a esto algunas moléculas pueden ser atraídas, produciendo una distorsión en su enlace y finalmente romperlo. Otra propiedad del intercambio iónico es que promueva la introducción de los cationes metálicos¹.

Los metales se unen al soporte por óxidos inorgánicos, mediante intercambio iónico con protones y grupos hidrófilos de la superficie.

4.7.4 ¿Por qué usar soporte SAPO-34?

- ♦ Las constantes de la velocidad de HDS para gasóleos son más bajas en los catalizadores que contienen como soporte alúmina que en los que contienen soportes SAPO.
- ♦ Un soporte ácido aumenta la actividad de hidrógenos en la formación de H₂S dando lugar a una creciente velocidad de reacción de hidrogenación implícita en la reacción de desulfurización del gasóleo⁵.
- ♦ En los catalizadores ácidos la inhibición del H₂S es menor probablemente debido a su actividad hidrocracking más alta contra alquildibenzotiofenos⁵.
- ♦ Los catalizadores que contienen soportes zeolíticos ácidos permiten el rompimiento de moléculas con gran impedimento estérico como 4,6 DMDBT⁵.
- ♦ La adición de la zeolita con acidez bien-controlada proporciona una alta actividad de hidrogenación resistente al coque⁵.
- ♦ CoMo sufre mucho menos inhibiciones por el H₂S y los compuestos aromáticos que Ni-Mo, siendo superior en la desulfurización práctica.

4.7.5 Promotor

El promotor es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad.

Los catalizadores, principalmente, utilizados en el proceso de hidrodesulfurización son elaborados por dispersión de metales de transición (Mo, W) sobre soporte ácidos y porosos (alúminas, zeolitas, etc.); y para una mejor actividad del metal se adhieren promotores (Co, Ni). Estos metales son utilizados en un estado sulfidizado⁶.

4.8 Síntesis del catalizador Co-Mo/ SAPO-34

4.8.1 Preparación del soporte SAPO-34

La preparación del gel sirve para realizar la perfecta mezcla entre lo que es la morfolina y la base de la estructura del silicio este es un paso muy importante, pues sino se realiza la mezcla exacta de las dos soluciones la resultante no poseerá intercalamiento entre la morfolina que es la generadora de la porosidad del material final y el silicio que pasará a ser parte de la estructura de la SAPO-34.

La segunda parte importante del proceso comprende el añejamiento, en el cual se basa el acomodamiento de la estructura.

En la cristalización se generan los enlaces y al mismo tiempo la temperatura debe ser respetada ya que de esta variable depende la cristalografía del material final.

El lavado se realiza con la finalidad de eliminar los materiales que no se combustionaron al 100%, así como los materiales sólidos que aún no fueron unidos a la estructura.

Al secar el producto se retira la mayor cantidad de agua presente.

Finalmente, en la calcinación se elimina todo el material orgánico, además el número de sitios de adsorción depende del tratamiento térmico disminuyendo después de exponer el soporte al período de calcinación.

4.8.2 Impregnación

La importancia de esta etapa consiste en depositar los metales, Co y Mo, en el soporte y a su vez la formación de óxidos metálicos. En la calcinación del proceso de impregnación, los iones del promotor se difunden hacia el interior del soporte

El proceso se realiza a través del método de impregnación incipiente y consiste en rociar por aspersión al soporte catalítico la solución de ambos metales preparados por separado.

Dicha solución contiene los gramos de sal, molibdato de amonio y nitrato de cobalto, equivalentes a la cantidad de metal que corresponda en cada caso. Al mismo tiempo, el volumen de solvente (agua) implica para su cálculo la porosidad.

El molibdeno se encuentra presente en el catalizador como trióxido de molibdeno y el cobalto distribuido a través de la alúmina como aluminato de cobalto.

La determinación de la cantidad de sales a preparar se basó en las proporciones metálicas de un catalizador comercial denominado Procatalyse HR-346, cuya composición es: 14 % de MoO₃, 3% de CoO y 83% de soporte catalítico^{1,22}.

4.8.3 ¿Por qué usar como catalizador Co-Mo?

◆ Los inhibidores presentes en gasóleos (aromáticos, compuestos nitrogenados, productos de H₂S por la reacción de desulfurización) retardan la reacción de HDS sobre catalizadores de Ni-Mo más severamente que en catalizadores de Co-Mo⁵.

◆ Sin embargo, los catalizadores de Ni-Mo presentan una mayor actividad de HDS para compuestos modelo en comparación con la del gasóleo⁵.

- ◆ En la fase Co-Mo-S con el aumento del Co la actividad catalítica crece.
- ◆ Los metales de transición son buenos catalizadores porque moléculas de H₂ e hidrocarburos interactúan fácilmente con su superficie.
- ◆ Los catalizadores Co-Mo tienen generalmente selectividad más alta hacia el enlace del C-S sin la hidrogenación de anillos aromáticos vecinos⁴.
- ◆ El Co-Mo es claramente un catalizador excelente para la hidrodesulfurización de la mayor parte de los compuestos azufrados presentes en el gasóleo, es decir y benzotiofenos y dibenzotiofenos⁶.

4.8.4 Presulfidización

Mediante una corriente de hidrógeno y otra de ácido sulfhídrico los óxidos metálicos se activan convirtiéndose en sulfuros metálicos formando un complejo catalítico activo así Co-Mo-S. Los sulfuros se caracterizan por catalizar reacciones de moléculas que contienen azufre.

4.8.5 Reacción

El H₂S impregnado empieza a tener una “tendencia positiva” debido a la influencia del Co-Mo y atrapa el S del gasóleo que posee una nube electrónica negativa; por consiguiente, se forma una cadena muy larga de S, tal cadena por su peso se rompe y se deposita en el soporte formando así depósitos de azufre.

Se realiza a las condiciones de operación óptimas, obtenidas del diseño de experimentos realizado con anterioridad para la elaboración de éste trabajo.

4.8.6. ¿Por qué se utiliza hidrógeno en la reacción?

El Landau et al. [24] demostraron que la hidrogenación de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) da lugar a una velocidad más alta de desulfurización debida a la producción de H₂S⁶. Además del efecto desulfurante, el tratamiento con hidrógeno admite incrementar la estabilidad del producto por saturación de los hidrocarburos olefínicos.

4.9 Métodos de caracterización

4.9.1 Espectroscopia infrarroja

Dicha técnica aporta información relacionada con la acidez del material zeolítico. Así, como también ayuda a relacionar diferentes materiales zeolíticos por sus características estructurales comunes.

Las bandas características de los grupos oxhidrilos funcionan en la región del infrarrojo alrededor de 3000cm^{-1} y es asociado con la acidez. Un problema dominante al examinar esta región del espectro infrarrojo ha sido creado por la presencia de cantidades excesivas de agua lo cual suprime las características deseadas del oxidrilo. La vibración del grupo oxidrilo asociado con la acidez de Bronsted está centrado alrededor de $3600\text{-}3660\text{ cm}^{-1}$ y la acidez de Lewis se localiza en la región de $2400\text{-}2530\text{ cm}^{-1}$ ⁽¹³⁾

4.9.2. Difracción de rayos x.

El primer paso en la caracterización de la síntesis de zeolitas es la difracción de rayos x.

Los beneficios de esta caracterización son:

- ◆ Unicidad de la estructura
- ◆ Presencia de una sola fase o de mezcla de fases
- ◆ Incorporación de otros elementos dentro de los sitios del marco estructural
- ◆ Nivel de cristalinidad
- ◆ Con la presencia de suficientes picos, la identificación del tipo de estructura o tipos de estructuras que comprende la mezcla.

El patrón de difracción del polvo de la radiografía del sólido obtenido de la mezcla de la síntesis de la zeolita se toma generalmente entre los valores de $5^\circ 2\theta$ y $40^\circ 2\theta$. Es dentro de esta gama que ocurren los picos más intensos característicos de la estructura de la zeolita. Los picos de valores más grandes que $40^\circ 2\theta$ son significativamente de baja intensidad y dependiendo del nivel de cristalinidad no puede ser observable¹³.

Una medida cuantitativa de la cristalinidad de una zeolita se realiza sumando las alturas de aproximadamente ocho picos en el patrón de difracción de rayos x.

Los picos elegidos son seleccionados específicamente porque ellos son lo menos afectados por el grado de hidratación y por otros factores.

4.9.3 Absorción Atómica

La absorción de la luz por medio de átomos brinda una herramienta analítica poderosa para los análisis cuantitativos y cualitativos. La espectroscopia de absorción

atómica (AAS) se basa en el principio que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas²¹.

4.10 Técnicas analíticas de resultados

4.10.1 Cromatografía de gases

Es una técnica analítica utilizada para identificar y determinar los compuestos que forman una mezcla de gases o de compuestos líquidos gasificables. Sus puntos de ebullición de las mezclas caracterizadas por este método de separación se encuentran dentro del siguiente rango 0-450 °C.

El método analiza de dos formas: cuantitativa y cualitativamente.

Análisis cuantitativo identifica y determina la composición de la mezcla gaseosa comparando los tiempos de retención o los volúmenes de retención. Para ello utiliza el método directo, el gráfico y el patrón.

Análisis cualitativo identifica y determina la composición de la mezcla gaseosa, así como la cantidad de los componentes relacionando proporcionalmente el área de los picos con la concentración del componente. Esta área es determinada a través de integradores electrónicos o por integración manual.

Entre los principales elementos de un cromatógrafo se encuentran:

1. Sistema de gas de arrastre.
2. Inyector
3. Columna
4. Detector
5. Registrador
6. Jeringa de gases. (vol. min 2 ml)

La fase móvil dentro del cromatógrafo es el gas de arrastre, la elección de éste se hace con respecto al tipo de detector a utilizar, para el trabajo en curso, se utiliza un detector de conductividad térmica y por lo tanto el gas de arrastre ocupado es He. Dicho gas transporta a la mezcla gaseosa que fue inyectada.

La velocidad de difusión de los componentes de la mezcla gaseosa debe ser elevada para que el flujo del gas de arrastre los transporte de manera fácil.

La elección de la columna también se considera determinante, en esta técnica, porque en ella se da la separación de los componentes y de la dificultad de esta depende su longitud. Se construyen con acero inoxidable

4.10.2 Resonancia Magnética Nuclear.

La espectroscopia de Resonancia Magnético Nuclear (RMN) permite el análisis molecular estructural de compuestos que contengan átomos con momento nuclear magnético de spin. Fundamentalmente se utiliza para la determinación de estructuras de compuestos orgánicos y órgano metálicos.

Hay que tomar en cuenta las propiedades de los núcleos y estos a su vez poseen propiedades mecánicas y eléctricas.

Entre las mecánicas se encuentra el momento angular y el spin nuclear.

Considerando la primera como el movimiento transnacional que poseen las partículas (núcleos) respecto a un punto dado, ocasionando el movimiento rotacional que tiene todo el cuerpo.

Y la segunda, es el movimiento rotacional de los núcleos, en un eje imaginario, se conoce como spin nuclear.

Las propiedades eléctricas son: la carga eléctrica del núcleo, momento magnético, momento eléctrico cuadrupolar.

Con respecto a la carga eléctrica a cualquier elemento químico se le asocia con una carga positiva.

El movimiento de éste núcleo cargado electrónicamente origina un momento magnético.

El momento eléctrico cuadrupolar lo hace la distribución uniforme o no de la carga en una superficie dada.