

**DISEÑO DE ADSORBENTES PARA LA ELIMINACIÓN
DE COMPUESTOS NITROGENADOS MODELO
REPRESENTATIVOS DE CARGAS A DIESEL**

Tesis que presenta

Jesús Fabricio Guayaquil Sosa

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

“DISEÑO DE ADSORBENTES PARA LA ELIMINACIÓN DE
COMPUESTOS NITROGENADOS MODELO
REPRESENTATIVOS DE CARGAS A DIESEL”

TESIS PRESENTADA POR *Jesús Fabricio Guayaquil Sosa*
PARA OBTENER EL GRADO DE *M. en C. en Ingeniería Química*

Asesores:

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Dr. Felipe López Isunza

2012

Ingeniería Química

Agradecimientos

“Nuestra felicidad depende de nosotros mismos”

ARISTÓTELES

Aunque el final del camino que falta por recorrer se vislumbra aún distante, quisiera aprovechar esta pausa para agradecer y expresar mi más sincero reconocimiento a todas las personas que me han motivado para completar este trecho.

Primeramente, y aunque las palabras siempre seran insuficientes al referirme a ella, quisiera agradecer a mi familia: a mis incomparables hermanos, *Héctor Francisco Guayaquil Sosa*, quien es un modelo a seguir puesto que he sido testigo de la constancia con la que trabaja, así como del apoyo incondicional brindado en todos los sentidos. A mi hermano menor *Gustavo Alejandro Guayaquil Sosa* por comprenderme/entenderme en los momentos en que he llegado a ser impertinente/necio y ayudarme siempre que le he pedido orientación alguna. A mis padres, *Rosa Elisa Sosa Gómez* y *Héctor Salomón Guayaquil Arias* por darme la vida, enseñarme/transmitirme que no hay mejor camino para conseguir las metas propuestas que trabajando y luchando por ser el mejor, además de procurar siempre darnos el bienestar en cualquier ámbito e inculcarnos que no hay mejor herencia que una carrera. Los amo, ustedes son mi fuerza impulsora.

También quiero dedicar esto a otros integrantes del hogar que me vieron crecer, Mimi, Candy, Elena, Sofia, Kitty.

Deseo agradecer a mi alma máter; la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM), por darme la oportunidad de tener la formación profesional que hace un par de años no hubiese concebido. Cabe señalar que los siete años que estuve en esta casa de estudios han sido los mejores hasta ahora, por tal motivo estaré siempre en deuda con mi casa abierta al tiempo.

No cabe duda que ésta tesis no habría podido ser completada sin la oportuna ayuda de mi amigo, Dr. Carlos Omar Castillo Araiza por hacerme el camino más claro en un momento en el que me encontraba desmotivado y desorientado de hacia dónde seguir en mi investigación. Asimismo agradezco su amistad incondicional y los buenos consejos que me ha dado, *en la vida hay que buscar el equilibrio en todo*.

A mis amigos Helena y Gamaliel por siempre aconsejarme con base en su experiencia y por los buenos momentos que hemos pasado juntos.

Al Dr. Hugo Ávila Paredes por todo lo que me ha enseñado en los últimos dos años que hemos trabajado juntos, desde el primer curso de Introducción a la Ingeniería Química hasta Laboratorio de Procesos y Diseño. En este sentido también agradezco lo transmitido al Prof. Uriel Aréchiga Viramontes.

Al actual cordinador del posgrado en Ingeniería Química, Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez por el interés en saber los avances de todos y cada uno de los alumnos. El esfuerzo que ha realizado para crear un seminario con invitados de prestigio y hacernos una comunidad crítica con fundamentos.

A mis amig@s de Texcoco, Alejandra (Guido), Ángeles, Bianca, César, Christian, Cintia, David, Diana, Felfo, Jonatan, Julio, Karla, Liss, María José, Michelle, Montse, Norma, Sayuri, Tavitás y claro a mi mejor amigo Raziél.

A mis amig@s de Monterrey, mi compadre Lalo, Perla, Lore, Karol, Renato, Norberto, Lizeth y Abraham Victoria, por su hospitalidad, paseos y buenos momentos que me han brindado las ocasiones que he ido.

A mis amigos de Zacatecas, Alfonso Talavera, Andrés Tavizón, Dr. Benito, Óscar Abel, por las aventuras que hemos pasado juntos y lo generosos que han sido.

A toda mi familia que se encuentra en Estados Unidos, mis tíos; Wilson, Fernando, Juan y María, mis prim@s; Paulina, Errol, Lucette, Claudia, Tommy, Jasmine, Amber, Isabella, Christian, Daisy, Jennifer, Marlene, Steven y David por recibirme y pasearme todas las ocasiones que he ido a visitarlos.

A mis amig@s del posgrado, Azahalia, Carlos (macho), Dagoberto, Hirepan, José Pablo (Jay- π), Karla Verdín, Luis Verduzco, María Eugenia.

A mis compañeros del grupo de trabajo, Alex Toriello, Julio, Mateo, Noé y Woolfolk por tener la paciencia para compartir la manera de operar los equipos del laboratorio y cuestiones de catálisis.

Al Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia por insistir/convencerme para ingresar al posgrado en Ingeniería Química de la UAM, también por sus excelentes clases.

A mis amig@s de licenciatura, Alma, Annette, Carlos, Iván, Jhovanie y Magaly.

A mis sinodales, Dr. Juan Marcos Esparza Schulz del departamento de Química por sus oportunas observaciones y sugerencias, haciendo posible el enriquecimiento de ésta investigación. Del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), Dra. Patricia Pérez Romo por el apoyo para caracterizar los sólidos e interpretar los resultados obtenidos y el tiempo invertido para la revisión de la tesis.

A los miembros del grupo de investigación del IMP que apoyaron con algunas caracterizaciones de los materiales y análisis de resultados, M. en C. Pedro Vega Merino, Dra. Georgina Laredo Sánchez, Dra. Ma. de Lourdes Guzmán Castillo, Dr. J. Ascención Montoya de la Fuente y M. en C. Jesús Castillo Munguía.

A mi director de tesis, Dr. José Antonio de los Reyes Heredia por el tiempo prestado para la revisión de la tesis, los regañones y apoyo otorgado. A pesar de que hasta ahora no he comprendido su forma de trabajar, me queda claro que es una buena persona y nunca olvidare lo que me dijo; *eres listo y ordenado pero te hace falta ser brillante y sólo podrás llegar a serlo trabajando duro*. Trabajaré para llegar a serlo.

A mi co-asesor, Dr. Felipe López Isunza por sembrar en mi las semillas para ser capaz de desarrollar modelos matemáticos que describan el comportamiento físico de reactores, lechos empacados, etc. y por su apoyo en la realización de esta tesis.

Este proyecto se realizó gracias al financiamiento del proyecto No. 144141 CONACyT-SENER-HIDROCARBUROS, *“Desarrollo de un proceso de adsorción y/o extracción para reducir el contenido de compuestos orgánicos nitrogenados, de la carga a unidades de hidrodesulfuración para obtener diesel de ultra bajo azufre”*.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento otorgado para mis estudios de posgrado con No. de registro: 331943 y No. de beca: 36858.

Jesús Fabricio Guayaquil Sosa

2012

Resumen

En esta investigación se llevó a cabo el diseño de adsorbentes para la remoción selectiva de compuestos nitrogenados presentes en las cargas diesel. Con base en una revisión bibliográfica se decidió partir de mallas moleculares mesoporosas tipo MCM-41, puesto que poseen altas áreas superficiales y diámetros de poro promedio adecuados para la adsorción de moléculas nitrogenadas presentes en el diesel. Asimismo con ayuda de una posible sustitución de átomos de silicio presentes en la estructura de la MCM-41 por algún otro elemento como cobre o aluminio, se puede dar lugar a modificaciones en las propiedades de la superficie del material, como la acidez. Estas propiedades son relevantes para este caso de estudio dado el carácter básico y no básico de las moléculas nitrogenadas, así como las altas densidades electrónicas que poseen dichos compuestos.

Se prepararon tres series de materiales como posibles candidatos; adsorbentes con cobre, Cu-MCM-41(Si/Cu = 25, 50, 100 y 300) y materiales con aluminio, Al-MCM-41(Si/Al = 10, 25, 50, 100, ∞) sintetizados por el método de coprecipitación. La tercer serie consistió en impregnación de níquel, molibdeno y wolframio sobre la MCM-41 con una carga nominal de 10 % en peso. Cabe señalar que la hipótesis para la síntesis de ésta última serie fue la posible interacción de dichos metales de transición con las moléculas nitrogenadas.

Los adsorbentes principalmente se caracterizaron por Fisisorción de Nitrógeno, Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Rayos Infrarrojos por Transformada de Fourier (IR-TF), ^{27}Al y ^{29}Si Resonancia Magnética Nuclear Giro de Ángulo Mágico (RMN-GAM), Microscopía Electrónica de Transmisión con Alta Resolución (MET-AR), Termodesorción Programada de Piridina (TDP-Py) y Espectroscopía Ultravioleta Visible (Uv-Vis).

Los sólidos sintetizados fueron evaluados en adsorción de moléculas nitrogenadas modelo como: quinolina (C_9H_7N), indol (C_9H_8N) y carbazol ($C_{12}H_9N$), a temperatura ambiente disueltas en mezclas modelo diesel de hexadecano-tolueno ($C_{16}H_{34} - C_6H_5CH_3$) en un sistema por lotes. El rendimiento de los adsorbentes se comparó con un material comercial, Selexsorb-CDX (γ -alúmina-zeolita) y con alúmina (Al_2O_3) de referencia sintetizada previamente en el grupo de trabajo. La evaluación consistió en la medición para capacidad de adsorción sobre cada compuesto nitrogenado y el estudio dinámico de adsorción, para estimar los parámetros cinéticos característicos a través de un modelo matemático desarrollado en esta investigación.

Finalmente de acuerdo a los datos obtenidos explícita o implícitamente por medio de las técnicas de caracterización previamente mencionadas se obtuvieron correlaciones entre propiedades físico-químicas y capacidad de adsorción para los materiales evaluados.

Índice general

Agradecimientos	α
Resumen	ε
Índice General	I
Índice de Figuras	I
Introducción	1
1. Antecedentes Bibliográficos	6
1.1. Generalidades sobre adsorción	6
1.1.1. Teoría	6
1.1.2. Fisisorción	10
1.1.3. Quimisorción	10
1.1.4. El sistema adsorbente-adsorbato	10
1.1.5. Equilibrio e isothermas de adsorción	11
1.1.6. Adsorción por lotes	14
1.1.7. Materiales adsorbentes	16
1.2. Estado del arte	18
1.2.1. Malla molecular mesoporosa	20

I

1.2.2. Incorporación de aluminio en MCM-41	21
2. Objetivos	23
2.1. General	23
2.2. Particulares	23
3. Métodos experimentales, teóricos y resultados de caracterización	24
3.1. Síntesis de materiales	25
3.2. Modelos teóricos	28
3.2.1. Cinética de adsorción	28
3.2.2. Adsorción de un componente	31
3.2.3. Adsorción multicomponente	32
3.3. Técnicas de caracterización	34
3.3.1. Fisisorción de nitrógeno	34
3.3.2. Difracción de Rayos X (DRX)	41
3.3.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	46
3.3.4. Resonancia Magnética Nuclear Giro de Ángulo Mágico	48
3.3.5. Termodesorción Programada de Piridina acoplada a Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (TDP-Py).	55
3.3.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución	61
3.3.7. Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-vis	64
4. Resultados y Discusión	66
4.1. Capacidad de adsorción y discriminación	66
4.2. Capacidad de adsorción por gramo de sólido	67
4.2.1. Efecto de la relación Si/Cu	67
4.2.2. Influencia de la composición Si/Al	69
4.2.3. Efecto de impregnación para metales de Ni, Mo y W	70
4.3. Capacidad de adsorción por metro cuadrado de sólido	72
4.3.1. Efecto de la relación Si/Cu	72
4.3.2. Influencia de la composición Si/Al	73
4.3.3. Efecto de impregnación para metales de Ni, Mo y W	74
4.4. Cinética de adsorción.	75

4.4.1. Un componente (quinolina, indol o carbazol).	75
4.4.2. Multicomponente (quinolina-indol-carbazol).	84
4.5. Correlaciones entre capacidad de adsorción y propiedades físico-químicas de materiales.	91
4.5.1. q vs. área superficial BET	91
4.5.2. q vs. diámetro de poro promedio DFT	92
4.5.3. q vs. porcentaje de OH ⁻	93
4.5.4. q vs. sitios ácidos tipo Lewis	94
4.5.5. q vs. sitios ácidos tipo Brønsted	95
5. Resumen de Resultados, Conclusiones y Perspectivas	97
Resumen de Resultados	98
Conclusiones	100
Perspectivas	102
Bibliografía	103
A. Termodinámica de adsorción	110
B. Adsorción en Tanque Agitado	111
C. q vs. propiedades físico-químicas de materiales	115
C.1. q vs. área superficial BET	116
D. Fisisorción de nitrógeno	126
D.1. Área superficial	126
D.2. Tamaño de poro	128
E. Abreviaturas	129

Índice de figuras

1.	Compuestos nitrogenados básicos	2
2.	Compuestos nitrogenados no básicos	3
1.1.	Isotermas de adsorción	12
1.2.	Isotermas BET.	13
1.3.	línea de operación y de equilibrio de adsorción.	15
1.4.	Estructura de γ -alúmina.	16
1.5.	Estructura de gel de sílice.	16
1.6.	Estructura de carbón activado.	17
1.7.	Esquema de formación de sitios ácidos de Lewis y Brönsted.	22
3.1.	Transferencia de masa externa e interna.	28
3.2.	a) Isotherma de adsorción-desorción y b) distribución de tamaño de poro del material MCM-41.	35
3.3.	a) Isotherma de adsorción-desorción y b) distribución de tamaño de poro del material Al-MCM-41(100).	37
3.4.	a) Isotherma de adsorción-desorción y b) distribución de tamaño de poro del material Al-MCM-41(50).	38
3.5.	a) Isotherma de adsorción-desorción y b) distribución de tamaño de poro del material Al-MCM-41(25).	39

3.6. a) Isotherma de adsorción-desorción y b) distribución de tamaño de poro del material Al-MCM-41(10).	40
3.7. Difractograma para el sólido MCM-41 calcinado a 550 °C.	42
3.8. Difractograma para el material Al-MCM-41(100) calcinado a 550 °C.	43
3.9. Difractograma para el adsorbente Al-MCM-41(50) calcinado a 550 °C.	43
3.10. Difractograma para el sólido Al-MCM-41(25) calcinado a 550 °C.	44
3.11. Difractograma para el material Al-MCM-41(10) calcinado a 550 °C.	44
3.12. Espectros IR-TF de los diferentes materiales sintetizados y calcinados a 550 °C con aluminio y MCM-41	47
3.13. ^{27}Al (RMN-GAM) de los distintos materiales sintetizados con aluminio calcinados a 550 °C.	49
3.14. ^{27}Al (RMN-GAM) de Al-MCM-41(100) y Al-MCM-41(50) hidratados.	50
3.15. ^{29}Si (RMN-GAM) para materiales sintetizados y calcinados a 550 °C.	52
3.16. Deconvoluciones Gaussianas de espectros de ^{29}Si (RMN-GAM).	53
3.17. espectros IR-TF para determinación de sitios ácidos del material Al-MCM-41(10).	57
3.18. espectros IR-TF para determinación de sitios ácidos del material Al-MCM-41(25).	58
3.19. espectros IR-TF para determinación de sitios ácidos del material Al-MCM-41(50).	59
3.20. espectros IR-TF para determinación de sitios ácidos del material Al-MCM-41(100).	60
3.21. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión para MCM-41 (a) arreglo hexagonal y (b) arreglo en forma de canal.	62
3.22. Micrografía para Al-MCM-41(100)	63
3.23. Micrografía para Al-MCM-41(10)	63
3.24. UV-vis de los diferentes materiales sintetizados con cobre.	64
4.1. cinética de adsorción para compuestos nitrogenados por separado sobre adsorbente comercial CDX.	76
4.2. cinética de adsorción para compuestos nitrogenados por separado sobre adsorbente sintetizado MCM-41.	78

4.3. cinética de adsorción para compuestos nitrogenados por separado sobre adsorbente sintetizado Al-MCM-41(10).	80
4.4. cinética de adsorción para compuestos nitrogenados por separado sobre adsorbente sintetizado Al-MCM-41(100).	81
4.5. cinética de adsorción para compuestos nitrogenados por separado sobre adsorbente sintetizado Cu-MCM-41(300).	83
4.6. cinética de adsorción para compuestos nitrogenados en mezcla con adsorbente comercial CDX.	85
4.7. cinética de adsorción para compuestos nitrogenados en mezcla con adsorbente sintetizado MCM-41.	86
4.8. cinética de adsorción para compuestos nitrogenados en mezcla con adsorbente sintetizado Al-MCM-41(10).	88
4.9. cinética de adsorción para compuestos nitrogenados en mezcla con adsorbente sintetizado Al-MCM-41(100).	89
4.10. Área superficial BET vs. Capacidad de adsorción por unidad de masa.	92
4.11. Diámetro de poro promedio (DFT) vs. Capacidad de adsorción por unidad de masa.	93
4.12. Porcentaje de grupos hidroxilo vs. Capacidad de adsorción por unidad de masa.	94
4.13. Acidez tipo Lewis vs. Capacidad de adsorción por unidad de masa.	95
4.14. Acidez tipo Brönsted vs. Capacidad de adsorción por unidad de masa.	96
C.1. Área superficial BET vs. Capacidad de adsorción por unidad de área.	116
C.2. Diámetro de poro promedio (DFT) vs. Capacidad de adsorción por unidad de área.	117
C.3. Acidez tipo Lewis vs. Capacidad de adsorción por unidad de área.	118
C.4. Acidez tipo Brönsted vs. Capacidad de adsorción por unidad de área.	119
C.5. Lewis/Brönsted vs. Capacidad de adsorción por unidad de masa.	120
C.6. Lewis/Brönsted vs. Capacidad de adsorción por unidad de área.	121
C.7. Constante de adsorción para un componente.	122
C.8. Constante de adsorción para multicomponente.	123
C.9. Capacidad de adsorción por gramo de adsorbente de todos los sólidos.	124
C.10. Capacidad de adsorción por unidad de área de todos los sólidos.	125

Introducción

“La gente que escribe libros, rara vez son intelectuales. Los intelectuales son gente que hablan sobre los libros que han escrito otros” FRANÇOISE SAGAN

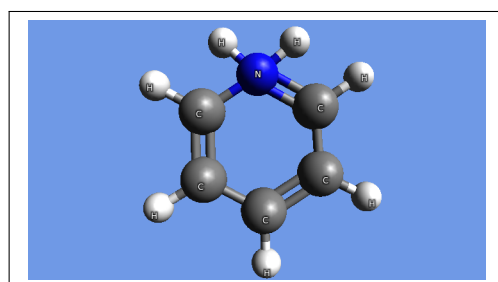
Actualmente, de acuerdo a las normas ambientales sobre emisiones para SO_x y NO_x en la combustión de combustibles fósiles, las refinerías en la mayor parte del mundo se enfrentan a la realidad de producir combustibles limpios, con niveles de azufre y nitrógeno muy bajos (ultrabajo contenido). A pesar de las legislaciones cada vez más estrictas sobre el contenido de azufre y nitrógeno, actualmente la producción con 50 ppm para diesel con ultra bajo azufre (DUBA) es aceptable, siendo un reto considerable para la mayoría de las refinerías. La reducción en el contenido de azufre y nitrógeno del combustible diesel de hasta 15 ppm o por debajo es un desafío aún mayor. Por el momento, 15 ppm en DUBA sólo está disponible en algunas refinerías que utilizan procesos para hidrodesulfuración denominada profunda (HDS).

Dada la continua disminución en la calidad del crudo, las refinerías tienen que procesar materias primas más pesadas que contienen concentraciones elevadas de nitrógeno y azufre (Swain, 2005). Además que es indispensable mezclar corrientes provenientes de diversas fuentes, como son el aceite cíclico ligero (ACL) y el gasóleo de coque (GOC), adicionalmente al gasóleo atmosférico tradicional. Generalmente el GOC contiene mucho más nitrógeno, azufre y aromáticos que el gasóleo ligero primario (GLP). Conjuntamente, cargas de arenas petrolíferas (Song, 2003; Tsai et al., 1992), así como líquidos de hulla (Fu et al., 2006) están atrayendo la atención.

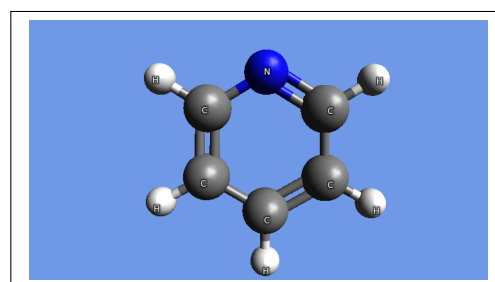
Se sabe que los compuestos nitrogenados causan importantes efectos inhibitorios en el proceso de hidrodesulfuración profunda, en la medida en que estos compiten por los sitios activos en los catalizadores convencionales.

Por consiguiente, como se verá después, existen varias opciones de proceso para eliminar los compuestos nitrogeandos. Una es la adsorción selectiva previa de compuestos nitrogenados antes del proceso de HDS, y que constituye el tema central de ésta investigación.

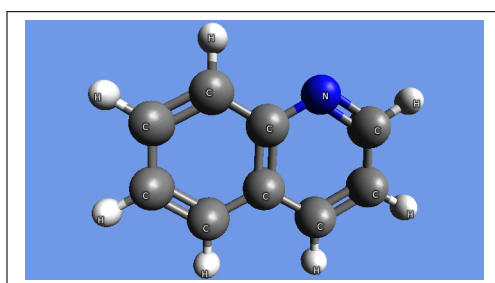
Los compuestos nitrogenados presentes en el gasóleo se dividen generalmente en dos grupos: compuestos básicos, como son anilina (C_5H_7N), piridina (C_5H_5N), quinolina (C_9H_7N), y sus derivados con sustituyentes alquilo, y los compuestos no básicos, pirrol (C_4H_5N), indol(C_8H_7N), carbazol ($C_{12}H_9N$) e igual sus derivados alquilados. En la Figura 1 se presentan las estructuras de los compuestos básicos, mientras que en la Figura 2 se ilustran a los compuestos no básicos.



(a) anilina



(b) piridina



(c) quinolina

Figura 1: Compuestos nitrogenados básicos

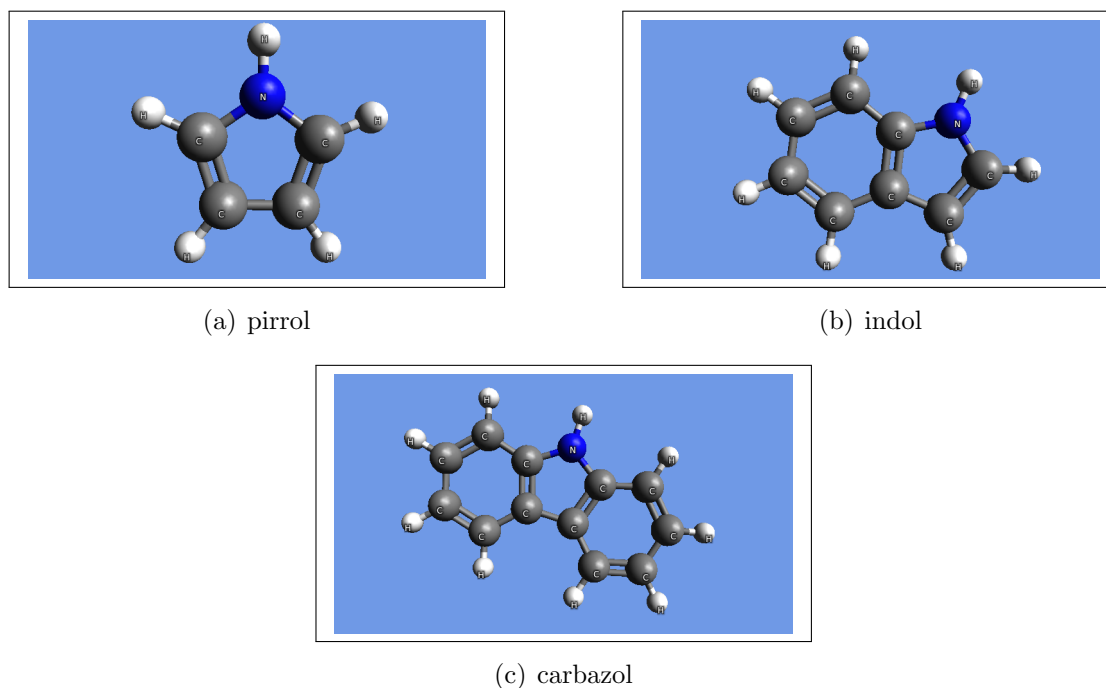


Figura 2: Compuestos nitrogenados no básicos

(Laredo et al., 2002) determinaron los componentes nitrogenados existentes en el GLP y ACL provenientes de crudo mexicano, empleando cromatografía de gases con espectrometría de masas (CG-EM). Así, se encontró que las moléculas nitrogenados más abundantes en una muestra de GLP son quinolina, indol, carbazol, y sus derivados sustituidos alquilo, mientras que en ACL los predominantes son anilina, indol, carbazol y sus derivados sustituidos alquilo.

Adicionalmente a lo mencionado en la sección anterior, los compuestos nitrogenados tienen que ser removidos de diversas corrientes de la refinería antes de que tales pasen por procesos como el de isomerización, reformado, rompimiento catalítico y de hidrocrqueo, en donde los catalizadores son muy sensibles a compuestos nitrogenados (Furimsky, 2005). Los componentes nitrogenados básicos pueden ser adsorbidos fuertemente en sitios ácidos de diversos catalizadores empleados en los procesos de refinado de petróleo, llevando al envenenamiento de los sitios activos. Asimismo, la presencia de dichos compuestos afecta la estabilidad del combustible (Wandas y Chrapek, 2004).

En los últimos años se han hecho numerosos esfuerzos que han avanzado de forma significativa en el conocimiento del efecto inhibitor de los compuestos nitrogenados en HDS profunda (Gutberlet y Bertolacini, 1983; Kwak et al., 2001; Laredo et al., 2002; Lavopa y Satterfield, 1988; Nagai et al., 1986; Sano et al., 2004a; Turaga et al., 2003; Zeuthen et al., 2001).

Se sabe que la hidrogenación (HDN) de moléculas nitrogenadas presentes en el gasóleo no puede proceder a través de la ruptura del enlace N-C sin la saturación del anillo heteroaromático. En contraste con el proceso de hidrodesulfuración (HDS) que sí procede a través de la ruptura del enlace S-C presente en la molécula de dibenzotiofeno (DBT). La HDN procede por medio de una vía hidrogenante, que consiste en la hidrogenación completa del heterociclo antes de la separación del enlace N-C. Por ejemplo, para eliminar el azufre de una molécula de DBT sólo se requiere el consumo de 4 átomos de hidrógeno, mientras que para eliminar el nitrógeno de una molécula de quinolina se requieren al menos de 8 átomos de hidrógeno (Eijsbouts et al., 1991). Además que es una operación más difícil desde el punto de vista cinético que la HDS, y posee un mayor consumo de hidrógeno, que es un factor clave para determinar costos operativos del proceso de hidrotratamiento.

Como ya se dijo, la denitrogenación previa a los procesos tradicionales para HDS ha capturado atención, ya que los componentes nitrogenados inhiben la reacción de HDS, especialmente HDS para compuestos de azufre refractarios, tales como 4-metildibenzotiofeno (4-MDMT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) (Song, 2003). Actualmente la eliminación de compuestos nitrogenados se realiza en conjunto con la hidrodesulfuración para las diferentes fracciones del petróleo. En esta operación, la carga reacciona con hidrógeno en presencia de un catalizador sulfuro de Co y Mo o sulfuro de Ni y Mo soportados en Al_2O_3 .

A fin de lograr HDS, los compuestos azufrados refractarios tienen que ser removidos, de tal modo que la concentración total de azufre en el diesel se reduzca a quince partes por millón. Los componentes nitrogenados suelen presentarse en concentraciones similares. En este caso, la influencia de estos compuestos en HDS se vuelve significativa aún a bajas concentraciones.

La influencia de dichos compuestos, incluyendo indol (Gutberlet y Bertolacini, 1983; Zeuthen et al., 2001) y quinolina (Lavopa y Satterfield, 1988; Nagai et al., 1986) en HDS de combustibles diesel y modelo diesel ha sido investigada. No obstante, los catalizadores actuales muchas veces no son capaces de eliminar eficientemente los componentes nitrogenados junto con los compuestos azufrados.

Se ha concluido que la eliminación de compuestos nitrogenados antes de HDS puede mejorar notablemente el rendimiento en HDS (Gutberlet y Bertolacini, 1983; Lavopa y Satterfield, 1988; Nagai et al., 1986; Sano et al., 2004a; Turaga et al., 2003; Zeuthen et al., 2001). La reactividad de las moléculas nitrogenadas en hidrotratamiento es significativamente menor que en los compuestos azufrados. Por ejemplo, las moléculas de carbazol tipo alquil sustituidos reaccionan a tasas de sólo 1/10 más rápido que los alquil-dibenzotiofenos, los cuales tienen una estructura en forma parecida al carbazol. Por tanto, cuando los componentes nitrogenados se adsorben en los sitios activos del catalizador, permanecen allí debido a su afinidad de adsorción fuerte y baja reactividad, bloqueando la adsorción de los compuestos azufrados. Además, los productos intermediarios y el producto final (amoníaco) de los compuestos nitrogenados básicos y no básicos pueden inhibir aún más la HDS (Cowan et al., 1998; Whitehurst et al., 1998).

Con la finalidad de obtener denitrogenación profunda, el uso de adsorbentes para eliminar selectivamente estos compuestos ha sido investigada (Hernandez-Maldonado y Yang, 2004; Kim et al., 2006; Min, 2002; Sano et al., 2004b). La eliminación selectiva de componentes nitrogenados y azufre refractario de hidrocarburos líquidos por adsorción es un proceso prometedor, debido a que la adsorción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente sin necesidad de utilizar hidrógeno. Las corrientes de hidrocarburos suelen contener no sólo los compuestos nitrogenados y azufrados, sino también una gran cantidad de compuestos aromáticos de estructura similar. Por tanto, un gran desafío consiste en diseñar un adsorbente que pueda adsorber selectivamente a las moléculas nitrogenadas pero no a los compuestos aromáticos coexistentes.

Antecedentes Bibliográficos

“Todos somos ignorantes. Lo que pasa es que no todos ignoramos las mismas cosas”

ALBERT EINSTEIN

1.1. Generalidades sobre adsorción

1.1.1. Teoría

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material. Los distintos sistemas heterogéneos en los que puede tener lugar la adsorción son: sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas. La adsorción puede ser utilizada para separar un soluto en un disolvente. Esto se consigue poniendo en contacto la disolución con el material adsorbente. El soluto, que se adsorbe, se conoce como adsorbato. Los átomos, iones o moléculas se distribuyen selectivamente entre ambas fases de acuerdo a la naturaleza de sí mismos y la del adsorbente. La adsorción constituye uno de los procesos más utilizados dentro de los sistemas de tratamiento de corrientes de hidrocarburos.

Visto como adsorbato y adsorbente, la adsorción es la transferencia de un soluto en un gas o líquido (adsorbato) hacia la superficie de un sólido (adsorbente) en donde el soluto es retenido selectivamente como resultado de atracciones intermoleculares.

La adsorción es un proceso selectivo, dicha selectividad se debe a las diferencias entre:

- Peso molecular o tamaño.
- Forma del soluto.
- Polaridad.
- Carga electrostática.

La unión física de un adsorbato en un adsorbente se lleva a cabo por interacciones no covalentes, tales como:

- Fuerzas tipo Van der Waals.
- Interacciones electrostáticas.
- Interacciones hidrofóbicas.
- Puentes de hidrógeno.

Algunas ventajas de la adsorción sobre las tecnologías para separación son:

- * Alta selectividad.
- * Capacidad de manejar concentración de soluto diluida.

Las desventajas son:

- * Por lo general se emplea operación por lotes.
- * En algunos casos el adsorbente tiene que ser regenerado.
- * Hay pérdida en la calidad del producto, por ejemplo en una corriente a tratar puede que no sólo se adsorba la molécula problema sino que también atrape a otras.

Como regla general, los solutos más fáciles para adherirse son los compuestos más complejos (molecularmente hablando) y los adsorbentes más usados son el carbón activado, alúmina activada, gel de sílice, zeolitas y algunas arcillas especialmente activadas, entre otras. Dada la naturaleza de la operación al manejar sólidos, es normal que se empaque, generando un proceso por lotes para el sólido, dado que se satura el soluto, y para volver a usarlo hay que regenerarlo.

Lo anterior implica trabajar varios sistemas empacados en paralelo para que una de dichas unidades realice la función de adsorción mientras que las otras están regenerándose.

En virtud de que los adsorbentes empleados en la industria presentan superficies muy desarrolladas, tan altas como $3000 \text{ m}^2/\text{g}$, por ejemplo el carbón activado de MAXSORB. Es lógico pensar que superficies tan altas no corresponden a la superficie externa, sino que más bien a la existencia de espacios huecos en el seno del sólido. A estos espacios internos se les conoce comúnmente como poros. En un sólido puede haber poros de distinto tamaño y forma. Se habla de diámetro de poro para los de forma cilíndrica y anchura de poro para los que poseen un arreglo forma de rendija. (Dubinin, 1960) dio una clasificación para los poros de acuerdo con su tamaño (diámetro o anchura). Oficialmente reconocida hoy en día por la (IUPAC, 1972): **microporos** $< 2 \text{ nm}$; **mesoporos** entre 2 y 50 nm; **macroporos** $> 50 \text{ nm}$. Esta clasificación se basa en que existen ciertas propiedades de adsorción para cada intervalo de tamaño de poro, las cuales se ven reflejadas en las isothermas de adsorción.

En los microporos, las paredes de los poros están muy cerca una de la otra, lo que conduce a que el potencial de interacción con las moléculas del adsorbato sea mucho mayor que en los poros de mayor tamaño y, como consecuencia, la adsorción a una determinada presión sea también mayor. En mesoporos ocurre el fenómeno de condensación capilar que aparece para $P/P_o > 0.35$, observándose en las isothermas el lazo de histéresis. Los macroporos son tan anchos que prácticamente es imposible estudiar detalladamente la isoterma de adsorción debido a que se tiene que trabajar a presiones de equilibrio muy cercanas a la presión de vapor saturado P_o , es decir, cuando la presión relativa es $P/P_o \approx 1$. El estudio de adsorción para gases en adsorbentes permite deducir información muy valiosa sobre sus propiedades texturales, como son la superficie específica, volumen y distribución del tamaño para mesoporos y microporos. Es difícil limitar el fenómeno de adsorción, en algunos casos la adsorción es muy semejante a la reacción química, pero en casos extremos es muy diferente de ésta. A veces tiene lugar la adsorción cuando no se espera una reacción química. Las fuerzas que intervienen en los fenómenos de adsorción son distintas de las que se encuentran en las reacciones químicas y en los compuestos químicos ordinarios.

El proceso de adsorción se representa por medio de la ecuación química 1.1:



Donde; A es el adsorbato, S es un sitio activo desocupado sobre la superficie del material adsorbente y AS representa una molécula A adsorbida o un sitio ocupado sobre la superficie. La isoterma de Langmuir fue la primer ecuación para relacionar la cantidad adsorbida o un sitio ocupado sobre la superficie.

La isoterma de Langmuir tiene la forma de la ec. 1.2:

$$\theta = \frac{KP}{(1 + KP)} \quad (1.2)$$

La constante de equilibrio puede expresarse de la siguiente manera:

$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad (1.3)$$

donde

k_a = constante de adsorción.

k_d = constante de desorción.

Las hipótesis de Langmuir consideran que la superficie es energéticamente equivalente y que no existe una interacción significativa entre las moléculas adsorbidas, lo que quiere decir que el calor de adsorción es independiente de la tasa de recubrimiento. Además, supone que la adsorción sólo se da en una capa. A presiones altas la superficie está casi totalmente cubierta con una capa monomolecular; esto significa que los cambios en la presión producen poca variación en la cantidad adsorbida.

1.1.2. Fisisorción

Adsorción Física

Si el adsorbato y la superficie del adsorbente interactúan sólo por medio de fuerzas tipo Van der Waals, se trata de adsorción física. Las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie y los calores de adsorción son bajos, apenas unas cuantas kilocalorías, comparables al calor de vaporización del adsorbato. El aumento de la temperatura disminuye considerablemente la adsorción. Debido a que las fuerzas de Van der Waals son las que producen la licuefacción, no se produce adsorción a temperaturas superiores a la temperatura crítica del adsorbato gaseoso; si la presión del gas tiene valores cercanos a la presión de vapor de equilibrio para el adsorbato líquido, se producirá una adsorción más extensa en capas múltiples.

1.1.3. Quimisorción

Adsorción Química

Se da cuando las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie, en este caso se forman y se rompen enlaces, el calor de adsorción tiene intervalos de valores similares a los de una reacción química, hasta 100 kilocalorías. La adsorción química no va más allá de una monocapa en la superficie.

1.1.4. El sistema adsorbente-adsorbato

Los factores a considerar en un proceso de adsorción son; la superficie específica y porosidad del sólido, el tamaño de partícula, estructura, distribución de los poros, afinidad con el adsorbato (que depende de los grupos funcionales existentes en la superficie del material adsorbente) y presión parcial o concentración del adsorbato en la fase fluida.

Las etapas de adsorción son:

- Difusión del soluto desde el seno de la fase fluida hasta la superficie externa del adsorbente.
- Difusión de las moléculas hasta el interior de los poros para alcanzar la superficie activa.

- Adsorción de las moléculas de soluto sobre la superficie del sólido, por fuerzas de tipo físico o químico.

En general, la etapa de adsorción es muy rápida en comparación con los procesos difusivos (excepto en microporos). En sistemas hidrodinámicos bien agitados (elevada velocidad relativa entre fases) la difusión externa es muy rápida y resulta cinéticamente controlante el proceso de difusión interna, siendo determinante al respecto, el tamaño de las partículas del adsorbente y el diámetro de poro del mismo.

La capacidad final del adsorbente para un determinado soluto puede utilizarse o no plenamente en las condiciones del proceso real. En el límite, se establece un equilibrio entre la concentración del adsorbato en disolución y la masa del mismo adsorbida, ya sea por unidad de masa o de superficie. En muchos casos esta relación de equilibrio se puede formular mediante ecuaciones relativamente sencillas, como la de Freundlich. Es importante el carácter polar de las moléculas de adsorbato, así como el tamaño de las mismas. Se puede decir que el soluto se adsorberá fácilmente cuando la afinidad por la superficie sea superior a la afinidad por el disolvente. Por tanto, la energía de enlace entre la superficie y la sustancia considerada depende de la naturaleza de los solutos que han de adsorberse. Por ello, hay que conocer los aspectos cinéticos y termodinámicos del proceso, con los mecanismos y las resistencias que los regulan, pues éstas determinan el tiempo de contacto necesario y, así, el tamaño de las unidades industriales.

1.1.5. Equilibrio e isothermas de adsorción

El análisis de adsorción se basa en el equilibrio y balance de materia. El equilibrio se representa como isothermas de adsorción. En la terminología de adsorción, una isoterma es la relación de equilibrio entre la concentración de soluto en la fase líquida y la concentración de soluto en el adsorbente de la superficie. La concentración de soluto en la disolución suele ser representada en términos de masa o moles de soluto por unidad de masa o volumen de disolvente, mientras que para la superficie del adsorbente se expresa generalmente en términos de masa o moles de soluto por unidad de masa de adsorbente. En algunos casos especiales puede ser expresada en términos de masa o moles de soluto por unidad de superficie del adsorbente.

Para estudiar la adsorción de un compuesto químico sobre una superficie pueden ser usadas dos técnicas de laboratorio: experimentos por lotes y en columnas. El experimento por lotes consiste en mezclar y agitar una cantidad determinada de adsorbente con disoluciones de diferentes concentraciones del soluto modelo.

La gráfica que representa el compuesto adsorbido, C_s , en función de la concentración de la disolución, C_m , es la isoterma de adsorción, cuya expresión general es

$$C_s = k_a C_m \quad (1.4)$$

Cuando la isoterma es no lineal, hay otras aproximaciones para describir la distribución entre la superficie y la disolución. Las más utilizadas son las de Freundlich y Langmuir. La Figura 1.1 ilustra dichas isotermas.

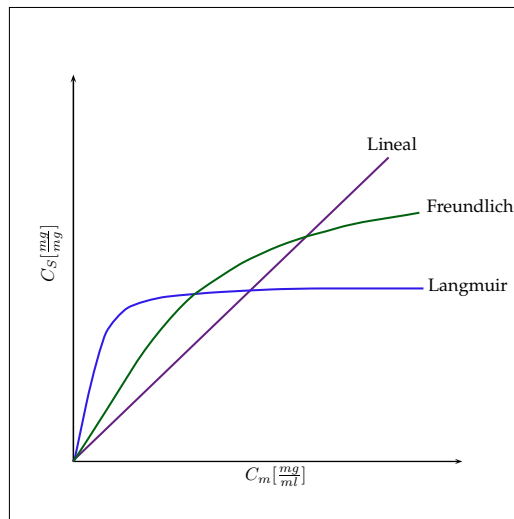


Figura 1.1: Isotermas de adsorción

La ecuación 1.5 representa la forma general de la isoterma de Freundlich

$$C_s = k_a C_m^n \quad (1.5)$$

donde n es una constante cuyo valor está entre 0 y 1.

La forma lineal de la ec. 1.5 es

$$\log C_s = \log k_a + n \log C_m \quad (1.6)$$

Mientras que la isoterma de Langmuir tiene la forma de la ec. 1.7

$$C_s = \frac{a \cdot C_m}{1 + b \cdot C_m} \quad (1.7)$$

donde a y b son constantes que dependen del tipo adsorbente y del tipo de especie química.

La forma lineal es

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{C_m} + \frac{b}{a} \quad (1.8)$$

Con muy pocas excepciones las isotermas experimentales pueden clasificarse en cinco tipos de acuerdo con S. Brunauer, Emmett y Teller (BET), como se ilustra en la Figura 1.2

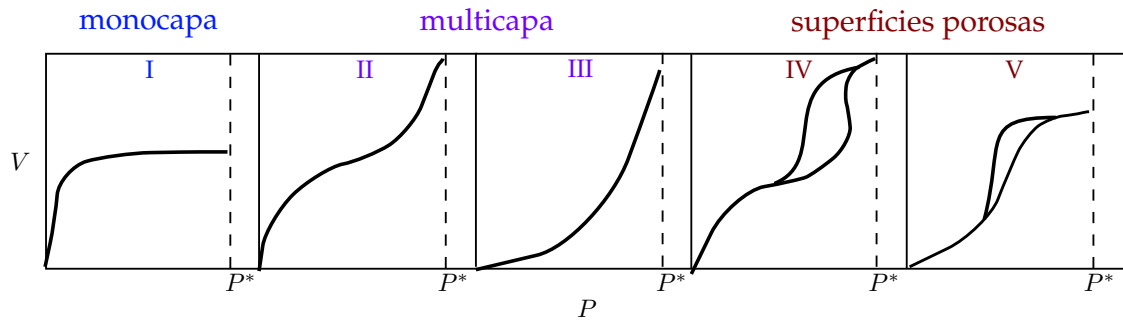


Figura 1.2: Isotermas BET.

Tipo I: corresponde a adsorción en monocapa, materiales microporosos. La cantidad adsorbida aumenta con P hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente dominado por quimisorción.

Tipo II: representa adsorción física en multicapa. El rápido ascenso al inicio corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de las capas.

Tipo III: involucra adsorción física en multicapa como en el caso anterior, pero la constante de equilibrio de formación para la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto).

Tipo IV y V: corresponden a adsorción en multicapa sobre materiales porosos. Poseen un segmento horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (curvas de adsorción y desorción difieren) debido a la condensación por la forma irregular de los capilares.

1.1.6. Adsorción por lotes

La disolución que contiene el soluto y el adsorbente se ponen en contacto hasta que la adsorción alcanza el equilibrio, es decir la tasa de adsorción y desorción son iguales. El soluto adsorbido se puede separar del adsorbente operando a condiciones en las que la desorción se favorezca. Los procesos de adsorción se pueden cuantificar mediante un método gráfico. La Figura 1.3 esquematiza la línea de operación y de equilibrio en adsorción por lotes.

La línea de equilibrio está dada la ec. 1.9 :

$$q = \phi c \quad (1.9)$$

Esta función puede ser; lineal, Freundlich, Langmuir o cualquier otro tipo de isoterma de adsorción. La línea de operación se obtiene a partir de un balance de soluto (adsorbato).

$$Vc_0 + mq_0 = Vc + mq \quad (1.10)$$

donde c_0 y q_0 son la concentración inicial del adsorbato en la disolución y en el adsorbente, V es la cantidad de disolución y m es la cantidad de adsorbente.

Rearreglando la ec. 1.10 :

$$q = q_0 + \frac{V}{m} (c_0 - c) \tag{1.11}$$

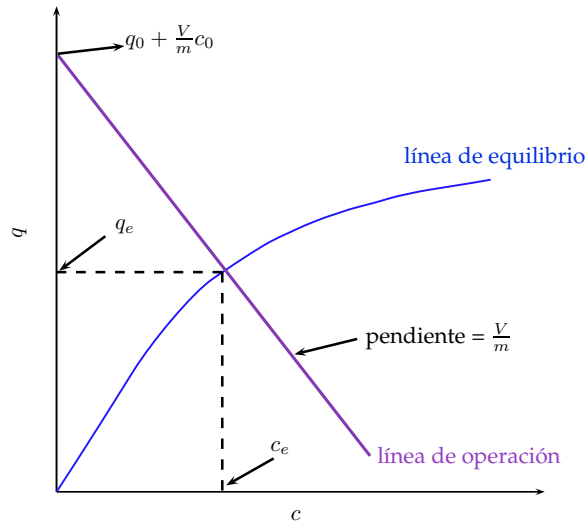


Figura 1.3: línea de operación y de equilibrio de adsorción.

La ec. 1.11 se utiliza para calcular la capacidad de adsorción (q).

Los experimentos por lotes no son totalmente representativos de las condiciones naturales, ya que ofrecen una gran superficie específica y, por tanto, la máxima posibilidad de adsorción. Además, se puede considerar que el flujo es cero, por lo que en los experimentos en columnas podrían existir discrepancias con respecto a lo observado en adsorción por lotes, sin embargo estos experimentos son adecuados para realizar una discriminación de los adsorbentes.

1.1.7. Materiales adsorbentes

Alúmina activada

Se fabrica calentando los distintos hidratos de alúmina a velocidad controlada. La alúmina activada en la variedad de γ -alúmina, se obtiene entre 500 y 800 °C, transformándose por encima de este punto en especies alotrópicas de menor superficie. La Figura 1.4 muestra la estructura de γ -alúmina.

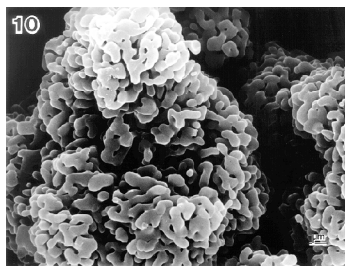


Figura 1.4: Estructura de γ -alúmina.

Gel de sílice

Se produce normalmente por neutralización de una disolución de silicato sódico mediante un ácido mineral diluido. El material obtenido se calienta a 350 °C y resulta un producto duro y vidrioso, muy poroso, se utiliza para la recuperación de hidrocarburos. Las superficies específicas que se dan para este adsorbente son superiores a 350 m²/g. La Figura 1.5 ilustra la estructura de gel de sílice.

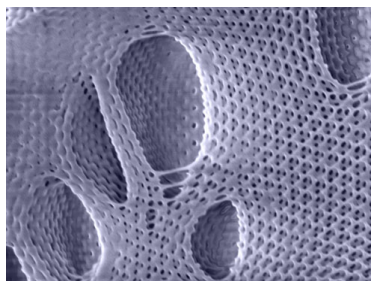


Figura 1.5: Estructura de gel de sílice.

Carbón activado

Se obtiene a partir de materiales tales como cortezas de palmeras y otras maderas o puede ser de carbón mineral. Este carbón se obtiene calentando el material de que se trate al rojo vivo para expulsar los hidrocarburos, pero en ausencia de aire, suficiente para mantener la combustión. Posteriormente, para su activación, se expone la partícula a un gas oxidante a altas temperaturas. Este gas desarrolla una estructura porosa en el carbón natural favoreciendo la aparición de grandes cavidades. El tipo de material base con el que se produce el carbón activado también puede afectar el tamaño de los poros y las características de regeneración del carbón activado. Los dos tipos de clasificación son: carbón activado en polvo y granular, con diámetro superior a los 0.10 mm. Las superficies específicas que se dan para este material son de hasta 3000 m²/g. En la Figura 1.6 se muestra una imagen de la estructura del carbón activado.



Figura 1.6: Estructura de carbón activado.

1.2. Estado del arte

En este trabajo se hizo una revisión exhaustiva de la literatura relativa a la aplicación de adsorción para denitrogenación de hidrocarburos, que consistió en una búsqueda bibliográfica en bases de datos y buscadores como sciedirect, scopus, etc. durante el período 1991-2011. De ésta búsqueda se encontró que se han estudiado muchos tipos de adsorbentes para la denitrogenación de hidrocarburos, incluyendo **zeolitas** (Ellis y Korth, 1994; Hernandez-Maldonado y Yang, 2004), **carbón activado** (Kim et al., 2006; Sano et al., 2004a,b), **alúmina activada** (Kim et al., 2006; Sano et al., 2004a; Wu et al., 2000) y **gel de sílice** (Choi et al., 2004; Min, 2002; Sano et al., 2004b), entre otros. En ésta sección se analizaron los materiales más relevantes.

La empresa SK ha desarrollado un proceso de adsorción de tratamiento previo que elimina más del 90 % de nitrogenados procedentes de un combustible diesel por medio de un adsorbente con base en **gel de sílice** (Min, 2002). Sin embargo, la cantidad total del combustible adsorbido fue de aproximadamente el 2 % de la alimentación de diesel, que comprende una gran cantidad de compuestos polares que poseen grupos funcionales, como COOH (ácidos nafténicos), -OH (fenoles), -N (piridinas), NH (pirroles), y compuestos aromáticos, los cuales son compuestos indeseables. Estos autores mostraron que el grado de mejoramiento en HDS posteriores es directamente proporcional al grado de eliminación de nitrogenados.

Por otro lado varios estudios muestran que el **carbón activado** posee mayor capacidad de adsorción para componentes nitrogenados que **alúmina activada** (Kim et al., 2006; Sano et al., 2004a) y que **gel de sílice**.

(Sano et al., 2004a,b) publicaron numerosos artículos sobre adsorción de moléculas nitrogenadas sobre carbón activado. Ellos hallaron que maxsorb-II, un tipo de carbón activado preparado a partir de coque de petróleo y activado con KOH, posee una superficie aparente de 3000 m²/g, fue efectivo para la denitrogenación de gasóleo a temperatura ambiente. Esto lo atribuyeron a los grupos funcionales de oxígeno que están en la superficie del carbón, en particular el grupo -CO en el intervalo de temperatura de 600-800 °C.

(Almarri et al., 2009) evaluaron muestras representativas de **carbón activado** y de **alúmina activada** en un sistema de adsorción por lotes y en un sistema de lecho fijo de adsorción para la eliminación de quinolina e indol como moléculas modelo, en presencia de compuestos azufrados y aromáticos. Los adsorbentes mostraron selectividad variada hacia los compuestos nitrogenados básicos (quinolina y acridina) y no básicos (indol y carbazol) así como a compuestos azufrados (dibenzotiofeno [DBT] y 4,6 -dimetildibenzotiofeno[4,6-DMDBT]). Generalmente el carbón activado mostró una mayor capacidad de eliminación de compuestos nitrogenados que adsorbentes con base en alúmina, por ejemplo para quinolina, **alúmina activada** con sitios ácidos tuvo $0.20 \frac{mmol}{g.ads}$, mientras que con **carbón activado** obtuvieron $0.54 \frac{mmol}{g.ads}$ y para indol **alúmina activada** con sitios básicos tuvo $0.24 \frac{mmol}{g.ads}$, **carbón activado** $0.63 \frac{mmol}{g.ads}$.

Estos autores correlacionaron la capacidad de adsorción y selectividad del carbón activado para los compuestos nitrogenados con sus propiedades texturales y contenido de oxígeno. Encontraron que:

- La superficie microporosa y volumen de microporos no son un factor clave para la eliminación de moléculas nitrogenadas.
- La funcionalización de la superficie con oxígeno en el carbón activado puede desempeñar un papel importante en la determinación para capacidad de adsorción de componentes nitrogenados, dicha capacidad aumenta con el incremento en la concentración de oxígeno en el carbón activado.
- El tipo de grupos funcionales de oxígeno son fundamentales en la determinación de la selectividad para el nitrógeno o azufre.

El carbón activado es un adsorbente potencial para compuestos nitrogenados, debido que ha demostrado mayor capacidad de adsorción para la eliminación de componentes nitrogenados entre la gran mayoría de los materiales adsorbentes evaluados en la literatura. La capacidad de adsorción, selectividad y regenerabilidad del adsorbente son los tres factores críticos para su aplicación en la industria (Almarri et al., 2009), donde la selectividad y regenerabilidad del sólido son fundamentales en la comercialización para un proceso de adsorción exitoso.

Sin embargo, la información sobre el tema regenerabilidad y selectividad de compuestos nitrogenados sobre carbón activado es relativamente limitada, en comparación con la de adsorción, disponible en la literatura. Asimismo el mecanismo de adsorción de moléculas nitrogenadas sobre carbón activado es incierto. Cabe señalar que la estructura porosa de estos materiales incluye un porcentaje importante de microporos. Esto no es conveniente en procesos de adsorción de moléculas como las presentes en el diesel, cuyo tamaño es mayor a este intervalo. Actualmente la investigación referente a adsorción se esta direccionando al estudio de materiales relativamente nuevos, por ejemplo las mallas moleculares mesoporosas del tipo SBA y MCM, que básicamente son sólidos que poseen altas áreas superficiales y diámetros de poro en la región mesoporosa.

De acuerdo a lo mencionado, en este trabajo se eligieron adsorbentes del tipo MCM-41 como candidatos para la remoción de moléculas nitrogenadas, debido a su porosidad adecuada para la adsorción de compuestos nitrogenados presentes en las materias primas del diesel. Asimismo, sus altas áreas superficiales serían, en principio adecuadas , para las condiciones de adsorción, desorción y regeneración.

1.2.1. Malla molecular mesoporosa

En 1992, investigadores de la compañía Mobil Oil reportaron una nueva familia de materiales llamada M41S (Beck et al., 1991, 1994; Kresge et al., 1994).

La MCM-41 es la más estudiada, MCM es la abreviación de *Mobil Crystalline Material*. Este material mesoporoso presenta un arreglo ordenado en sus canales o poros. Al elegir los reactivos y condiciones adecuadas, es posible adaptar el tamaño de poro dentro del intervalo 1.5-10 nm. Sin embargo, a medida que se aumenta el tamaño de poro, la regularidad en la estructura se ve afectada. Típicamente el área superficial BET (Brunauer-Emmet-Teller) suele ser mayor a los 1000 m^2/g (Beck et al., 1994; Kresge et al., 1994). El volumen de poro usualmente se encuentra entre 0.7 y 1.2 cm^3/g . Está compuesta de un esqueleto de silicio, el cual es catalíticamente inactivo. No obstante, la sustitución isomorfa del átomo de silicio por una variedad de metales (Al, Ga, Fe) da lugar a propiedades ácidas (Kosslick et al., 1997), lo cual es fundamental para adsorber moléculas básicas como quinolina.

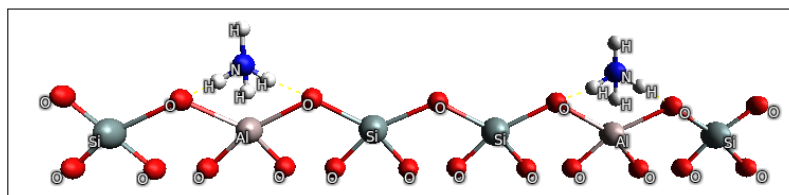
1.2.2. Incorporación de aluminio en MCM-41

La estructura de la MCM-41 con silicio no posee acidez. La incorporación de metales como aluminio (Corma et al., 1994), titania y circonia (Ocelli et al., 1999) en la estructura mesoporosa se ha estudiado y se encontró que el material dopado con dichos elementos posee sitios ácidos. Entonces la incorporación de aluminio en materiales mesoporosos es importante debido a que forma un sólido que posee acidez. La acidez generada se asocia con la presencia de aluminio en la estructura del material.

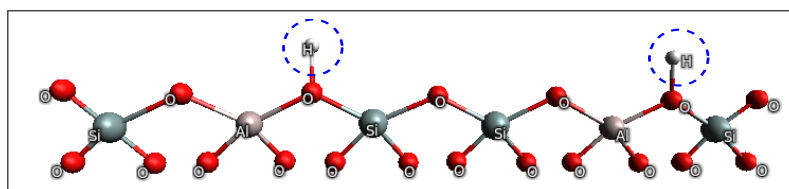
El primer estudio detallado sobre síntesis y caracterización de la incorporación de aluminio en materiales mesoporosos fue hecho en 1994 por (Corma et al., 1994). El aluminio puede ser incorporado en la MCM-41 durante la síntesis en un amplio intervalo de relaciones molares Si/Al, dependiendo del surfactante y condiciones de síntesis (Cesteros y Haller, 2001). Las características del sólido Al-MCM-41 son, área superficial alta, buena estabilidad térmica, sitios ácidos, capacidad de adsorber moléculas grandes.

La actividad catalítica del aluminio contenido en el adsorbente Al-MCM-41 se atribuye a la presencia de sitios ácidos en la red de los tetraedros AlO_4 . La red de silicio es neutra con carga +4 del Si y cuatro cargas -1 de los átomos de oxígeno. Sin embargo, la sustitución con otro elemento como es el átomo de aluminio modifica la densidad de carga en la red. Los silicios presentes en la MCM-41, pierden neutralidad cuando el catión Si^{+4} se reemplaza por Al^{+3} . Esto requiere que los átomos de aluminio sean tetracoordinados, lo cual lleva a tener una carga negativa en la red. La distribución de átomos de Si y Al en forma tetraédrica dentro de la estructura en general, es gobernada por la regla de (Loewenstein, 1954). Dicha regla sugiere que AlO_4 en redes de silicoaluminatos no comparte los átomos de oxígeno. La Figura 1.7(a) muestra la estructura de Al-MCM-41 antes de la formación de sitios ácidos de Brönsted y/o Lewis. En materiales de Al-MCM-41 se pueden tener sitios ácidos de tipo Lewis y/o Brönsted, dependiendo del método de síntesis. La Figura 1.7(b) ilustra la formación de sitios ácidos tipo Brönsted y la Figura 1.7(c) muestra sitios ácidos tipo Lewis.

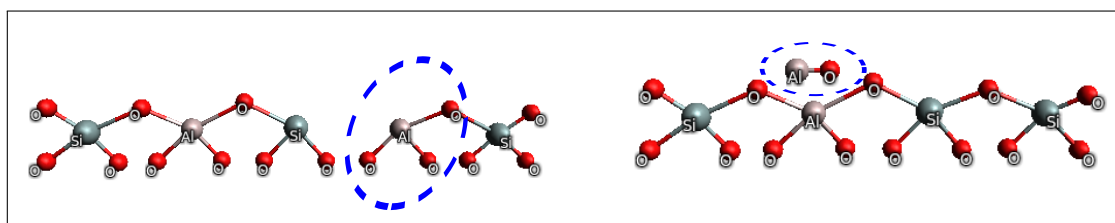
Los sitios ácidos Brönsted se forman cuando los protones se desprenden de los átomos de oxígeno en la vecindad del aluminio. Los sitios que poseen la propiedad de aceptar un par de electrones se les denomina ácidos de Lewis. De acuerdo con (Uytterhoeven et al., 1965), la presencia de sitios ácidos de Lewis se asocia con especies de aluminio tetraédrico y octaédrico.



(a) Estructura Al-MCM-41 antes de calcinación.



(b) Formación de sitios ácidos de Brönsted en Al-MCM-41.



(c) Formación de sitios ácidos de Lewis en Al-MCM-41.

Figura 1.7: Esquema de formación de sitios ácidos de Lewis y Brönsted.

“La ignorancia afirma o niega rotundamente; la ciencia duda.”

VOLTAIRE

2.1. General

Evaluar las propiedades adsorbentes para la eliminación de compuestos nitrogenados modelo presentes en las cargas de gasóleo para producción de diesel, para materiales de tipo tamiz mesoporoso MCM-41.

2.2. Particulares

- Sintetizar y caracterizar adsorbentes mesoporosos con diferentes relaciones molares $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2:\text{CuO}_2$.
- Evaluar la capacidad de adsorción de los materiales en mezclas modelo con moléculas nitrogenadas, representativas de las cargas a diesel .
- Seleccionar adsorbentes con las mejores capacidades de adsorción, con base en prueba modelo.
- Determinar cinéticas de adsorción de los sólidos con mejores capacidades de adsorción.
- Establecer correlaciones entre propiedades adsorbentes y estructura del sólido.

Métodos experimentales, teóricos y resultados de caracterización

“La hipótesis es una interpretación anticipada y racional de los fenómenos de la naturaleza”

CLAUDE BERNARD

En el presente capítulo se describen los procedimientos experimentales para el estudio de adsorción con moléculas nitrogenadas sobre los sólidos evaluados en este trabajo. En la primera sección se describen los materiales sintetizados y productos químicos empleados para los experimentos. La segunda sección presenta los modelos teóricos para el estudio cinético de adsorción, y por último, la tercer sección describe las técnicas de caracterización empleadas y se muestran los resultados obtenidos a partir de los ensayos de caracterización para los adsorbentes sintetizados.

La mezcla modelo diesel empleada consistió de hexadecano-tolueno (1:1 en peso) con un contenido de quinolina a 300 ppmw, indol 300 ppmw y carbazol 300 ppmw. Se hicieron pruebas individuales por cada compuesto y en mezcla. Primeramente se realizó una discriminación para todos los materiales sintetizados y se seleccionó el material adsorbente de cada serie con la mayor capacidad para adsorber componentes nitrogenados para posteriormente evaluar la dinámica de adsorción. Cabe señalar que en todas las pruebas de discriminación se colocó como testigo al material comercial CDX (γ -alúmina-zeolita), esto con la finalidad de comparar el desempeño en los sólidos y de esta manera elegir los prometedores para realizar la tarea de remoción de compuestos nitrogenados en corrientes de hidrocarburos.

3.1. Síntesis de materiales

Se sintetizaron 3 series de materiales como posibles candidatos para el proceso de adsorción de compuestos nitrogenados y los criterios empleados fueron:

- Materiales con base en silicoaluminatos mesoporosos modificados con Al. Se varió la relación Si/Al desde 0 a 100. La variación de esta relación permite considerar sitios ácidos variables en cantidad y calidad, como resultado y como se ha documentado en la literatura. Esto último es consistente con el hecho de que las moléculas nitrogenadas poseen un carácter básico o no básico, además de las altas densidades electrónicas que tienen.
- Materiales de tipo MCM modificados por Cu. Se introdujeron cantidades variables de Cu en la misma mezcla de síntesis. La hipótesis fundamental se deriva de la posible interacción entre este metal y el adsorbato nitrogenado aunado a la capacidad de la malla molecular MCM-41. Asimismo, la porosidad y áreas superficiales que se esperan fueron determinantes para ser considerados como adsorbente.
- Materiales con metales de Ni, Mo y W. Se impregnaron tamices mesoporosos y otros óxidos mixtos con sales de Ni, Mo y W. Al igual que la serie anterior, dadas las propiedades de los metales de transición se consideró oportuna su síntesis y posterior evaluación en adsorción.

Para la síntesis de materiales tipo MCM-41, Al-MCM-41 y Cu-MCM-41, se utilizó bromuro de cetil-trimetil-amonio (BCTA, polvo 99% puro, Sigma Aldrich) como agente formador de estructura, tetraetilortosilicato (TEOS, 99.99% , Sigma Aldrich) como fuente de silicio, nitrato de aluminio nonahidratado [$(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$, 98% , Sigma Aldrich] como precursor de aluminio e hidróxido de amonio (NH_4OH al 28% , J.T. Baker) como agente precipitante.

En una síntesis típica de Al-MCM-41(R) ($Si/Al=R$), inicialmente se preparó una solución acuosa de surfactante disolviendo 2.8 g de BCTA y x g de $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ en 500 ml de H_2O bajo agitación, donde x varió en función del contenido de este elemento. Seguido a esto, se adicionaron 125 ml de NH_4OH al 28% y se dejó 1 h.

En seguida se adicionaron 14 ml de TEOS con goteo continuo, la agitación continuó por 24 h. Posteriormente, el sólido se recuperó por filtración y se lavó con 1 l de agua desionizada. El material se calcinó en aire estático donde la temperatura del horno se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 120 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C min⁻¹ y se mantuvo por 2 h para eliminar compuestos como agua, después, la temperatura se incrementó a 230 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C min⁻¹ y se mantuvo por 3 h para eliminar aminas, finalmente la temperatura se incrementó a 550 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C min⁻¹ y se mantuvo por 6 h para liberar los orgánicos. Para materiales tipo MCM-41 sólo se omitió la adición de nitrato de aluminio.

De manera análoga para la síntesis de materiales de Cu-MCM-41(R) ($Si/Cu=R$), se preparó una solución acuosa de surfactante disolviendo 2.8 g de BCTA y x g de $(Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ en 500 ml de H_2O bajo agitación, donde x varió en función del contenido de este elemento. Seguido a esto, se adicionaron 125 ml de NH_4OH al 28% y se dejó 1 h. En seguida se adicionaron 14 ml de TEOS con goteo continuo, la agitación continuó por 24 h. El sólido se recuperó por filtración y se lavó con 1 l de agua desionizada. Por último se calcinaron al igual que la serie anterior.

Finalmente se impregnaron materiales MCM-41 con diferentes metales como Ni, Mo, W y los mixtos NiMo y NiW en una relación en peso de 10 % con el método de impregnación por llenado de poro. Los sólidos se secaron a 120°C por 12 h. Las sales precursoras empleadas fueron; metatungstato de amonio hidratado $[(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot XH_2O)$, 99.99% , Sigma Aldrich] para tungsteno, heptamolibdato de amonio tetrahidratado $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O)$, 81.4% , Sigma Aldrich] para molibdeno y nitrato de níquel hexahidratado $[(Ni(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$, 99% , Sigma Aldrich].

Se probaron los sólidos con una mezcla de quinolina, carbazol e indol y se calcularon las cantidades adsorbidas, después de alcanzar el equilibrio. Las concentraciones de compuestos nitrogenados totales se determinaron con un equipo de análisis ANTEK, el cual posee la función de analizar la concentración de nitrógeno total contenido en una muestra.

A partir de estos resultados se eligió el material con la mayor capacidad de adsorción para cada serie y se comparó con el adsorbente comercial CDX con pruebas en una celda de 15 ml.

En la Tabla 3.1 se presenta la nomenclatura de los adsorbentes sintetizados y evaluados en esta investigación.

Tabla 3.1: **Nomenclatura de sólidos sintetizados y comercial.**

Material	$\frac{n_{Si}}{n_{Al}}$	$\frac{n_{Si}}{n_{Cu}}$	Observaciones
CDX	-	-	material comercial (γ -alúmina-zeolita).
Al ₂ O ₃	0	-	alúmina sintetizada en UAM.
MCM-41	∞	-	mallá molecular mesoporosa.
Al-MCM-41(10)	10	-	aluminio en relación molar 1:10 Al:Si.
Al-MCM-41(25)	25	-	aluminio en relación molar 1:25 Al:Si.
Al-MCM-41(50)	50	-	aluminio en relación molar 1:50 Al:Si.
Al-MCM-41(100)	100	-	aluminio en relación molar 1:100 Al:Si.
Al ₂ O ₃ -MCM-41(100)	100	-	alúmina en relación molar 1:100 Al:Si.
Cu-MCM-41(25)	-	25	cobre en relación molar 1:25 Cu:Si
Cu-MCM-41(50)	-	50	cobre en relación molar 1:50 Cu:Si.
Cu-MCM-41(100)	-	100	cobre en relación molar 1:100 Cu:Si.
Cu-MCM-41(300)	-	300	cobre en relación molar 1:300 Cu:Si.
Ni-MCM-41(10)	-	-	níquel con carga nominal de 10 %
Mo-MCM-41(10)	-	-	molibdeno con carga nominal de 10 %
W-MCM-41(10)	-	-	wolframio con carga nominal de 10 %
NiMo-MCM-41(10)	-	-	níquel-molibdeno con carga nominal de 10 %
NiW-MCM-41(10)	-	-	níquel-wolframio con carga nominal de 10 %

3.2. Modelos teóricos

3.2.1. Cinética de adsorción

El estudio cinético de adsorción para compuestos nitrogenados es importante debido a que permite entender y predecir el mecanismo de adsorción. Además, es fundamental para predecir el tiempo en que el adsorbato será adsorbido y de este modo poder diseñar una planta para la remoción de componentes nitrogenados presentes en las cargas de gasóleos.

Comúnmente, el proceso de adsorción está limitado por el transporte de masa (es decir, transferencia de soluto a la superficie del adsorbente). El tamaño y la geometría del material adsorbente juegan un papel importante en la cinética de adsorción. Dos mecanismos limitantes de transferencia de masa se observan comúnmente (en la Figura 3.1 se representa la transferencia de masa externa e interna):

- ⊗ Transferencia de masa externa (controlada por la difusión desde el seno de la solución hacia el adsorbente).
- ⊗ Transferencia de masa interna (controlada por la difusión dentro del adsorbente).

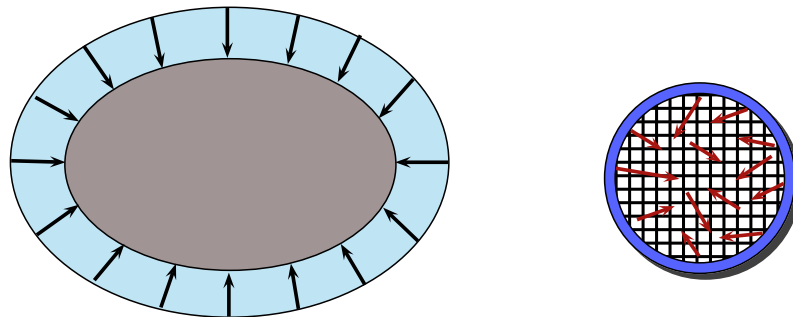


Figura 3.1: Transferencia de masa externa e interna.

Las limitaciones a la transferencia de masa externa se derivan de la difusión en la capa límite que rodea las partículas del adsorbente.

La tasa de transferencia está dada por la ec. 3.1

$$N = ka(c - c^*) \quad (3.1)$$

donde k es el coeficiente de película para transferencia de masa, a es el área superficial del adsorbente por unidad de volumen y c^* es una concentración hipotética en la solución que estaría en equilibrio con la concentración límite en el adsorbente. El coeficiente de transferencia de masa depende de la hidrodinámica del sistema.

Con adsorbentes porosos, la resistencia al transporte de masa se debe principalmente al impedimento difusional ocasionado por los poros. La difusividad de un soluto dentro de una matriz se describe por medio de la ec. 3.2

$$D_{ef} = D_{\infty} \left(1 - \frac{d_s}{d_p}\right)^4 \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (3.2)$$

donde D_{ef} es la difusividad efectiva del soluto, D_{∞} es la difusividad en el seno de la solución, d_s es el diámetro del soluto, d_p es el diámetro promedio de los poros, ε es la porosidad y τ es el factor de tortuosidad.

El transporte del soluto en una partícula esférica del adsorbente se relaciona con un balance de materia a través de una delgada coraza esférica de espesor Δr :

$$\left[D_{ef} \frac{\partial c}{\partial r} 4\pi r^2 \right]_{r+\Delta r} - \left[D_{ef} \frac{\partial c}{\partial r} 4\pi r^2 \right]_r = (1 - \varepsilon) 4\pi r^2 \Delta r \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon 4\pi r^2 \Delta r \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.3)$$

tomando el lím cuando $\Delta r \rightarrow 0$ tenemos

$$D_{ef} \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right] = (1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.4)$$

Con el transporte de masa interna, la tasa de transporte de soluto es independiente de la hidrodinámica del sistema.

El estudio dinámico de adsorción describe la tasa de adsorción y evidentemente el tiempo de residencia del adsorbato en la interfaz sólido-solución. La cinética de compuestos nitrogenados (Wen et al., 2010) se analizó mediante modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden (Ruthven, 1984).

El pseudo primer orden expresado por la ecuación de Langergren y Svenska (Langergren, 1898) se presenta en la ec. 3.5:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{1ad}(q_e - q_t) \quad (3.5)$$

donde q_e y q_t son la capacidad de adsorción al equilibrio y al tiempo t , respectivamente (mmol/g), k_{1ad} es la constante de velocidad de adsorción para pseudo primer orden (min^{-1}). Integrando la ec. 3.5 y aplicando las condiciones de frontera (en $t = 0, q_t = 0$ y en $t = t, q_t = q_t$) se tiene:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{1ad}t}{2,303} \quad (3.6)$$

Los valores de $\log(q_e - q_t)$ se correlacionan linealmente con t . La gráfica de $\log(q_e - q_t)$ vs. t debe dar una relación lineal de la que puede determinarse k_{1ad} a partir de la pendiente de la gráfica.

La cinética de adsorción de pseudo segundo orden se puede expresar de acuerdo a la ec. 3.7:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{2ad}(q_e - q_t)^2 \quad (3.7)$$

donde k_{2ad} es la constante de velocidad de adsorción para pseudo segundo orden (mmol/mg.min). Con las condiciones de frontera (en $t = 0, q_t = 0$ y en $t = t, q_t = q_t$) se integra la ec. 3.7 y reorganizandola se tiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2ad}q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.8)$$

y

$$h = k_{2ad}q_e^2 \quad (3.9)$$

h es la tasa de adsorción inicial al tiempo $t = 0$ (mmol/g.min). La gráfica de (t/q_t) vs. t de la ec. 3.8 debe dar una relación lineal de la que puede determinarse k_{2ad} a partir del intercepto de la gráfica.

El transporte de compuestos nitrogenados de la fase líquida a la superficie del adsorbente tiene varios pasos. El proceso de adsorción total puede ser controlado por una o más etapas: difusión externa, la difusión de los poros y la adsorción en la superficie absorbente (Alkan et al., 2004; Vimonses et al., 1972). La posibilidad de difusión intra-partícula en la adsorción se puede explorar por medio del modelo (Weber y Morris, 1963).

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + c \quad (3.10)$$

3.2.2. Adsorción de un componente

Asociativa

Existen tres compuestos nitrogenados que se requieren remover de una corriente de hidrocarburos, dichos compuestos son quinolina, indol y carbazol.

Se obtiene la cinética de adsorción de cualquier compuesto a través de:



donde la tasa de adsorción y desorción están dadas por

$$r_a = k_a C_c q_s \quad (3.12)$$

$$r_d = k_d q_c \quad (3.13)$$

y del balance de sitios activos totales disponibles se tiene

$$q_t = q_s + q_c \quad (3.14)$$

entonces para la dinámica de adsorción en el fluido y el adsorbente se tiene:

$$\frac{dC_c}{dt} = k_d q_c - k_a C_c (q_t - q_c) \quad (3.15)$$

$$\rho_s \frac{dq_c}{dt} = k_a C_c (q_t - q_c) - k_d q_c \quad (3.16)$$

3.2.3. Adsorción multicomponente

Competitiva

La cinética de adsorción de cualquier molécula nitrogenada en multicomponente está dada por:



las tasas de adsorción y desorción estan dadas por

$$r_{a1} = k_{a1}C_{c1}q_s \quad (3.20)$$

$$r_{d1} = k_{d1}q_{c1} \quad (3.21)$$

$$r_{a2} = k_{a2}C_{c2}q_s \quad (3.22)$$

$$r_{d2} = k_{d2}q_{c2} \quad (3.23)$$

$$r_{a3} = k_{a3}C_{c3}q_s \quad (3.24)$$

$$r_{d3} = k_{d3}q_{c3} \quad (3.25)$$

el balance de sitios activos totales, considerando que la adsorción ocurre para un tipo de sitio es

$$q_t = q_s + q_{c1} + q_{c2} + q_{c3} \quad (3.26)$$

para el compuesto 1 se tiene

$$\frac{dC_{c1}}{dt} = k_{d1}q_{c1} - k_{a1}C_{c1}(q_t - q_{c1} - q_{c2} - q_{c3}) \quad (3.27)$$

$$\rho_{s1} \frac{dq_{c1}}{dt} = k_{a1}C_{c1}(q_t - q_{c1} - q_{c2} - q_{c3}) - k_{d1}q_{c1} \quad (3.28)$$

de manera análoga para los componentes 2 y 3 se tiene

$$\frac{dC_{c_2}}{dt} = k_{d_2}q_{c_2} - k_{a_2}C_{c_2}(q_t - q_{c_1} - q_{c_2} - q_{c_3}) \quad (3.29)$$

$$\rho_{s_2} \frac{dq_{c_2}}{dt} = k_{a_2}C_{c_2}(q_t - q_{c_1} - q_{c_2} - q_{c_3}) - k_{d_2}q_{c_2} \quad (3.30)$$

$$\frac{dC_{c_3}}{dt} = k_{d_3}q_{c_3} - k_{a_3}C_{c_3}(q_t - q_{c_1} - q_{c_2} - q_{c_3}) \quad (3.31)$$

$$\rho_{s_3} \frac{dq_{c_3}}{dt} = k_{a_3}C_{c_3}(q_t - q_{c_1} - q_{c_2} - q_{c_3}) - k_{d_3}q_{c_3} \quad (3.32)$$

Los modelos de adsorción para un componente y multicomponente descritos anteriormente fueron introducidos en un código en Fortran para predecir la dinámica de adsorción de quinolina, indol o carbazol por separado y en mezcla en una disolución hexadecano-tolueno para cada uno de los diferentes adsorbentes sintetizados, esto para estimar las constantes de adsorción y desorción. Asimismo, se predijo la dinámica de adsorción experimental para cada compuesto nitrogenado y material adsorbente, obteniendo ajustes razonables. Dichos resultados se presentan en el capítulo siguiente.

3.3. Técnicas de caracterización

Las propiedades físico-químicas de los sólidos se estudiaron mediante fisisorción de nitrógeno y analizador de área superficial, Difracción de Rayos X (DRX), espectroscopía de Rayos Infrarrojos por Transformada de Fourier (IR-TF), ^{27}Al y ^{29}Si Resonancia Magnética Nuclear Giro de Ángulo Mágico (RMN-GAM), espectroscopía Ultravioleta Visible (Uv-Vis), Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR). Las propiedades ácidas se caracterizaron empleando Termodesorción Programada de Piridina mediante espectroscopía IR-TF (TDP-Py).

3.3.1. Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los materiales tipo MCM-41 calcinados a 550 °C se evaluaron mediante fisisorción de N_2 en su punto normal de ebullición (77 K), en un intervalo de presión relativa (P/P_0) de 5×10^{-2} a 0.995. Cada muestra se desgasificó a 150 °C durante 12 h. antes de las mediciones de fisisorción.

En la Figura 3.2(a) se muestra el resultado de la isoterma de adsorción-desorción para el sólido MCM-41. Como se puede apreciar la isoterma pertenece al tipo IV, característico de materiales con tamaño de poro en la región mesoporosa. Con un ciclo de adsorción perteneciente a poros cilíndricos abiertos en los extremos. Según se ha reportado, este tipo de isoterma es característica de los materiales MCM-41 (Ciesla y Schüth, (1999)).

La distribución de tamaño de poro se analizó por el método DFT (teoría de funcionalidades de la densidad), las gráficas 3.3(b)-3.6(b) muestran que todos los materiales poseen una distribución para tamaño de poro unimodal cercana a los 3.5 nm. En la literatura se reporta que estos materiales tienen diámetros de poro entre 2 y 10 nm, por lo que el diámetro de poro está dentro del intervalo.

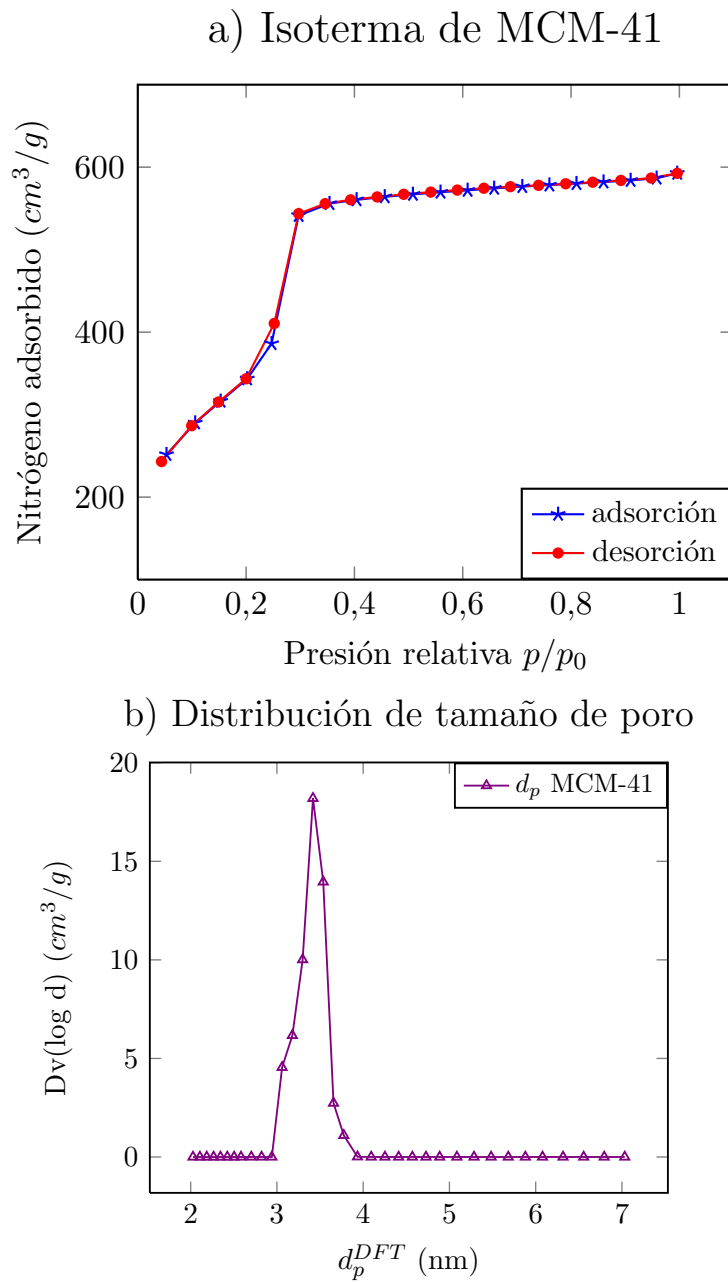


Figura 3.2: a) Isotherma de adsorción-desorción y b) distribución de tamaño de poro del material MCM-41.

Se presentan las isothermas de adsorción-desorción para los materiales con aluminio en las Figuras 3.3(a)-3.6(a), dichas isothermas exhiben menor adsorción en comparación con la MCM-41 en el intervalo 0.2-0.3 P/P_0 . Puede observarse que la adición de aluminio al material no afecta de manera considerable la forma de la isoterma, inclusive a contenidos tan altos como $\text{Si}/\text{Al} = 10$. Sin embargo en la zona de adsorción a presiones relativas mayores a 0.9 se observa un brinco en el valor de adsorción, esto ha sido atribuido a la presencia de material amorfo interpartícula, el cual presenta un volumen vacío grande.

De manera análoga a la MCM-41, para los materiales con aluminio la distribución de tamaño de poro se analizó por el método DFT (teoría de funcionalidades de la densidad), se observó que los sólidos poseen una distribución de tamaño de poro unimodal cercana a 3.50 nm. Asimismo se notó un ensanchamiento en el pico unimodal conforme se incrementó el contenido de aluminio, lo cual sugiere que al incorporar aluminio a la MCM-41 ésta pierde la regularidad en los poros.

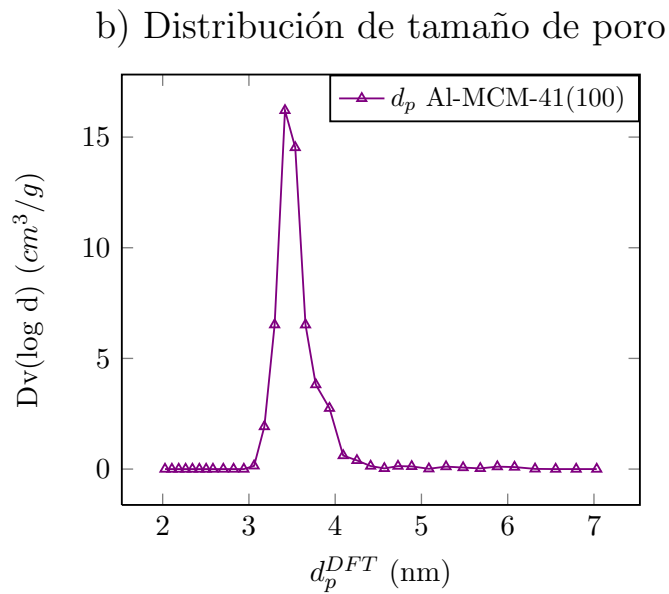
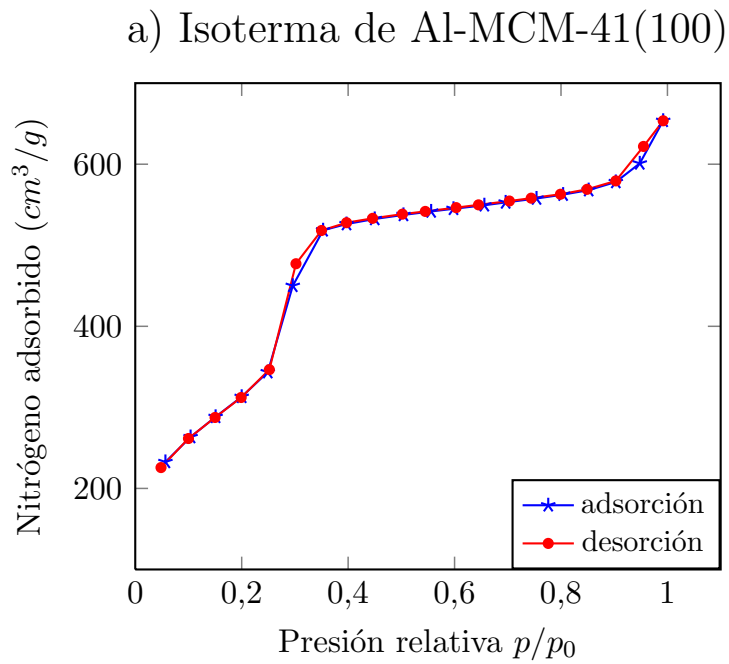


Figura 3.3: a) Isotherma de adsorción-desorción y b) distribución de tamaño de poro del material Al-MCM-41(100).

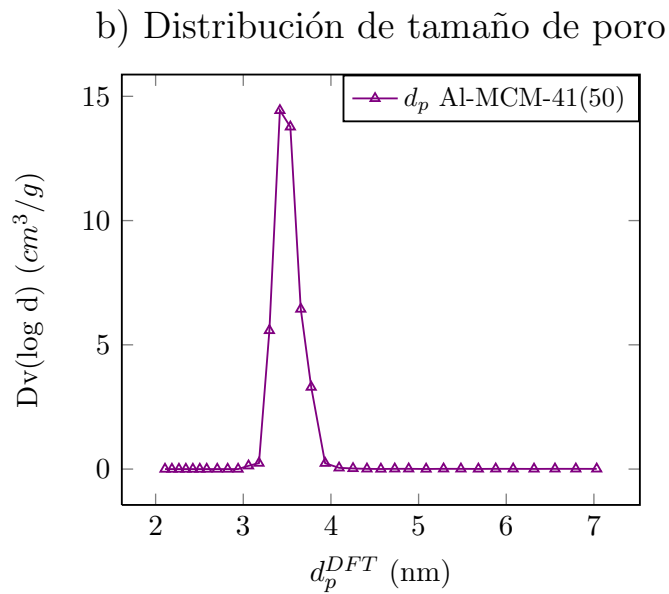
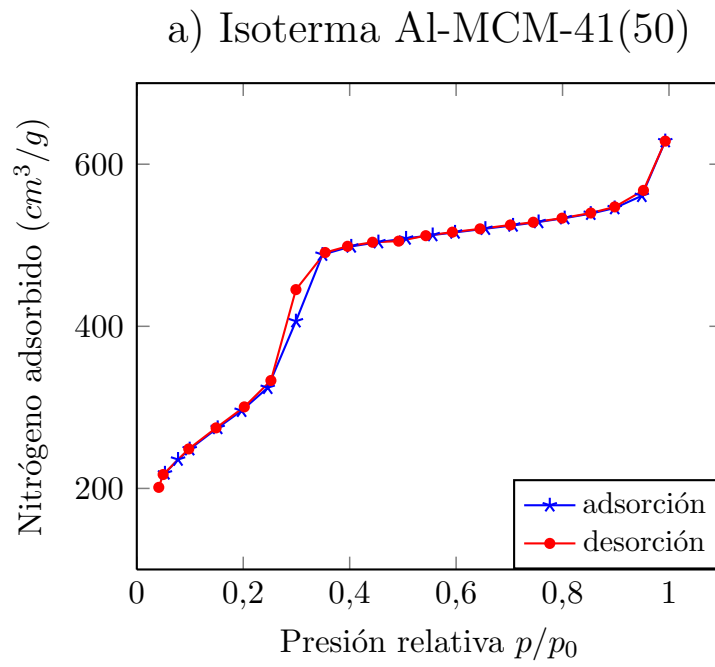
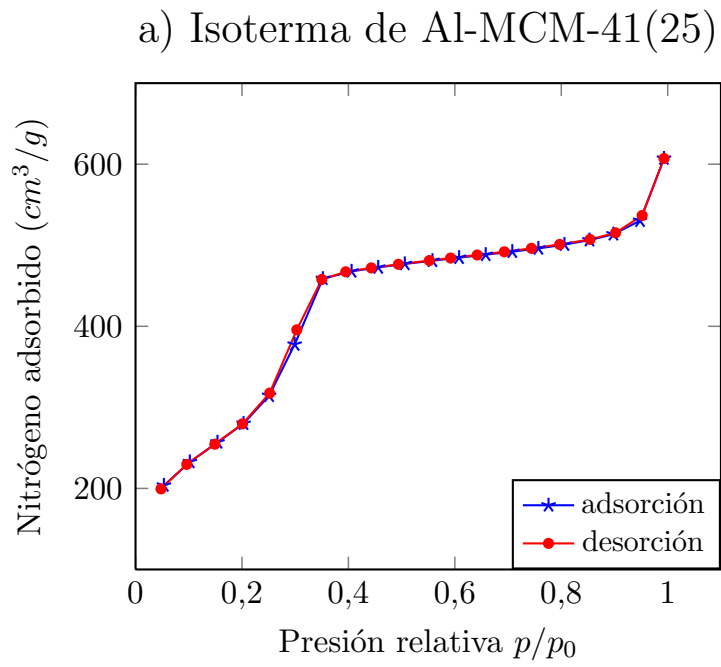


Figura 3.4: a) Isotherma de adsorción-desorción y b) distribución de tamaño de poro del material Al-MCM-41(50).



b) Distribución de tamaño de poro

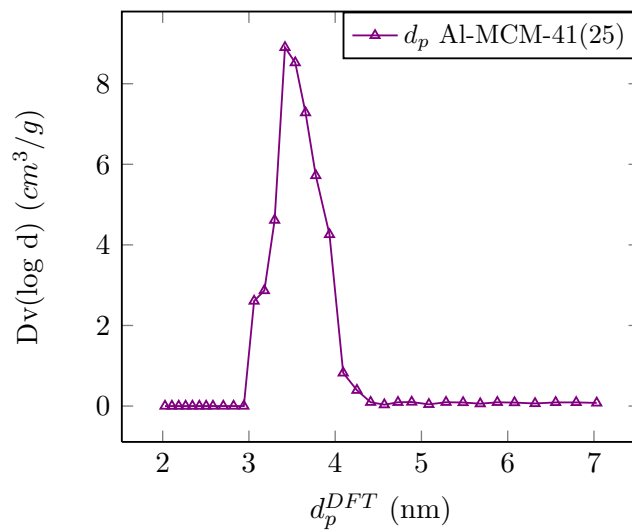


Figura 3.5: a) Isotherma de adsorción-desorción y b) distribución de tamaño de poro del material Al-MCM-41(25).

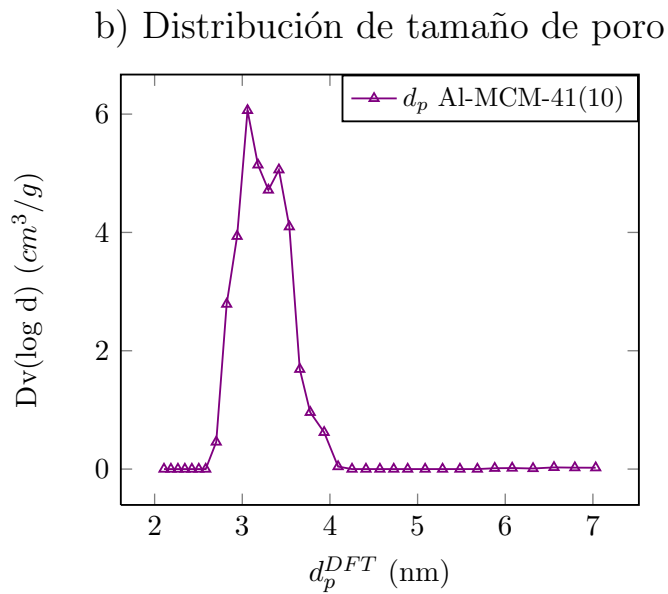
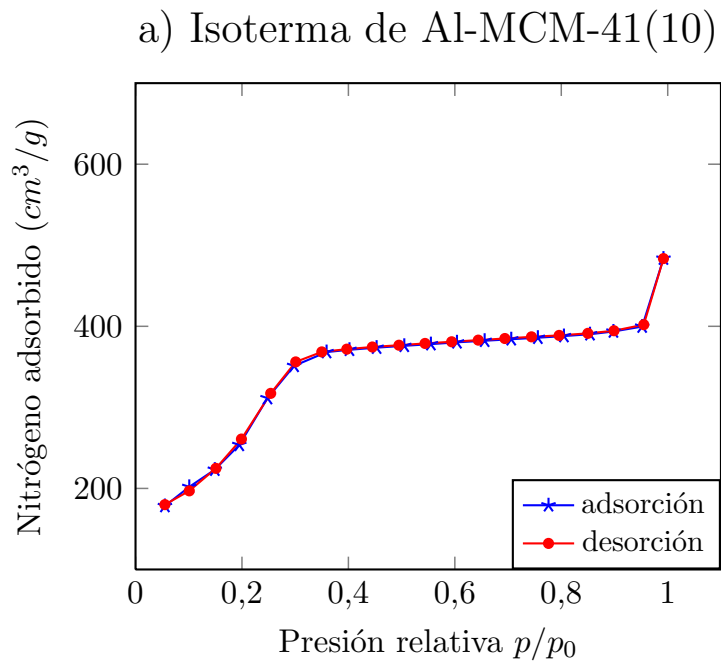


Figura 3.6: a) Isotherma de adsorción-desorción y b) distribución de tamaño de poro del material Al-MCM-41(10).

3.3.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica difracción de rayos X es comúnmente empleada como huella digital en la identificación para materiales tipo MCM, provee información acerca de las dimensiones de la celda unitaria, impureza de la fase y estructura cristalina (McCusker, 2001). Toda la información está en el patrón, el cual se gráfica como la intensidad de difracción en función de 2θ . La longitud de onda en rayos X generalmente usa radiación característica k_α , $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, emitida por cobre.

Cuando las muestras difractan rayos X, los átomos ó iones, que actúan como fuentes puntuales secundarias, dispersan los rayos X. Según Bragg, los cristales se apilan en capas o planos como espejos semitransparentes. Algunos rayos se reflejan en el plano con el ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, pero el resto se transmiten para posteriormente ser reflejados en planos sucesivos. Todas deben de cumplir la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.33)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre planos, y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X sobre el plano. Durante la medición, la técnica difracción de rayos X presenta sólo un promedio visual de la estructura. Cambios en la distancia de la estructura afectan la posición de los picos en el difractograma.

Por ejemplo, el reemplazo de enlaces Al-O (1.69 \AA) por uno más pequeño Si-O (1.61 \AA) provoca que la celda unitaria se contraiga, es decir una disminución en el espacio d y un cambio en los picos del difractograma, se van a valores más altos de 2θ .

Los parámetros de la celda unitaria para los materiales MCM-41, Al-MCM-41 y Cu-MCM-41 pueden ser calculados por el espacio interplanar, empleando la ecuación 3.34:

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (3.34)$$

En las Figuras 3.7-3.11 se presentan los difractogramas de rayos X obtenidos para los materiales tipo MCM-41 calcinados a 550 °C. Se pueden observar picos de difracción en la vecindad de $2\theta = 2.5, 4.2, 5$ y 6.6° correspondientes a la difracción del plano (100), (110), (200) y (210) respectivamente. Esto indica que se tiene una estructura del tipo MCM-41 (Cai et al., (1999; Hunger et al., (1999; Matsumoto et al., (1999). Asimismo, la forma estrecha de los picos de difracción muestra una estructura muy ordenada en el material, de acuerdo a publicaciones previas (Okumura et al., (2001; Takeguchi et al., 1998).

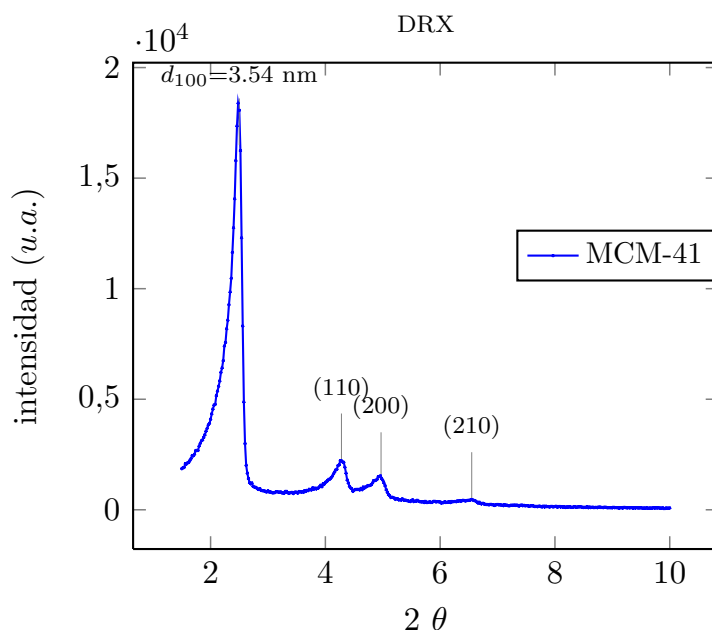


Figura 3.7: Difractograma para el sólido MCM-41 calcinado a 550 °C.

El efecto sobre los difractogramas debido a la incorporación de aluminio en la estructura de la MCM, se aprecia claramente en la señal correspondiente a la reflexión del plano (100) mostradas en las Figuras 3.8-3.11. Ésta se ensancha conforme se incrementó la concentración de aluminio. Los picos (110), (200) y (210) perdieron intensidad conforme aumentó el contenido de aluminio. Se presume que al aumentar el contenido de aluminio, la estructura de la MCM se desordena.

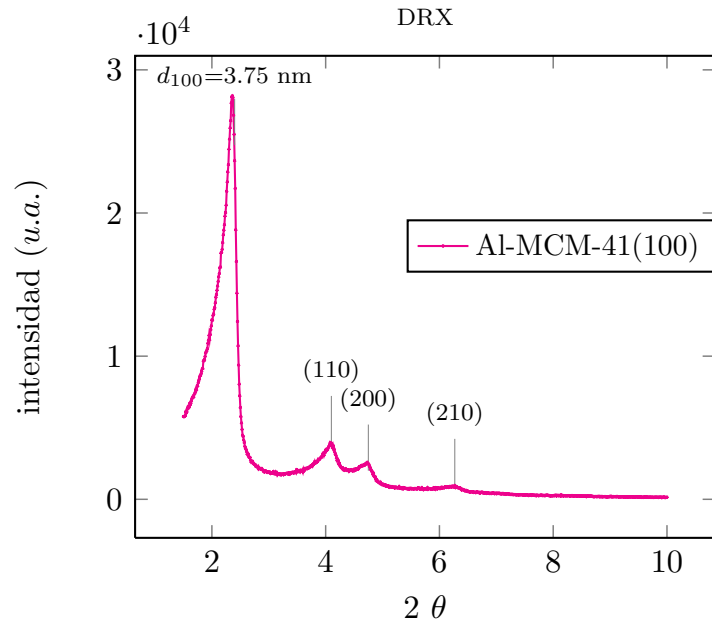


Figura 3.8: Difractograma para el material Al-MCM-41(100) calcinado a 550 °C.

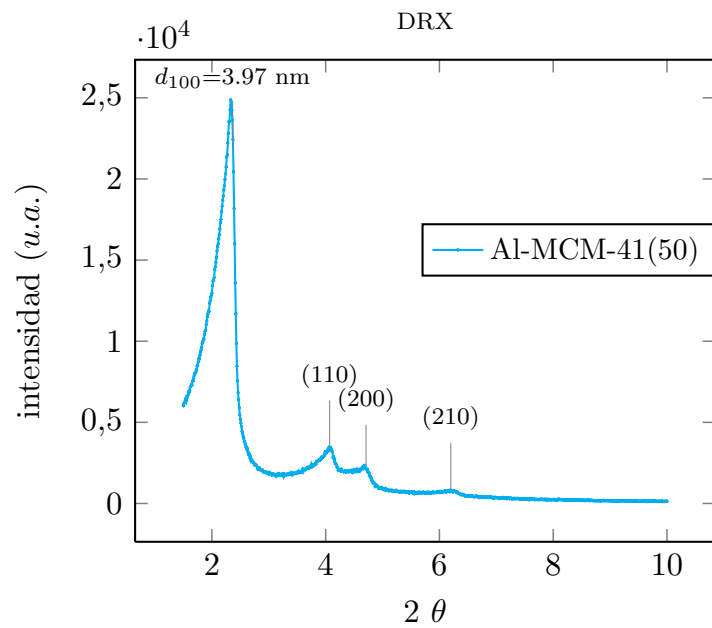


Figura 3.9: Difractograma para el adsorbente Al-MCM-41(50) calcinado a 550 °C.

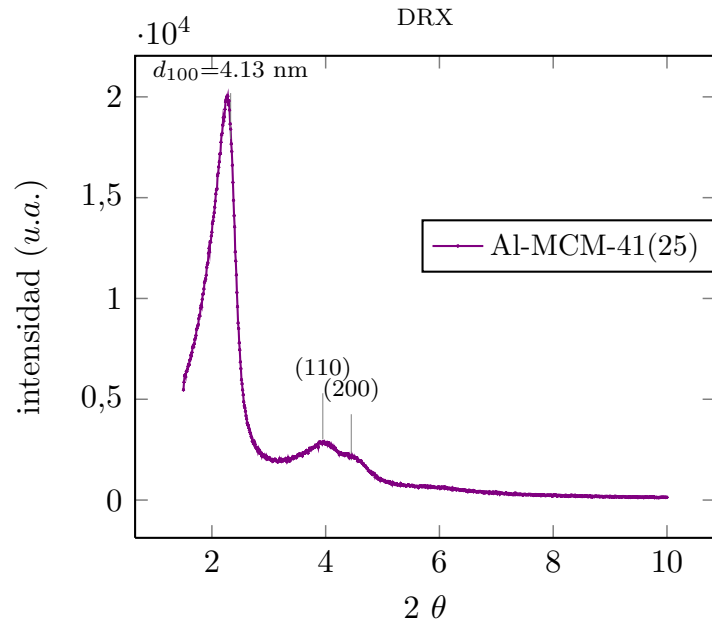


Figura 3.10: Difractograma para el sólido Al-MCM-41(25) calcinado a 550 °C.

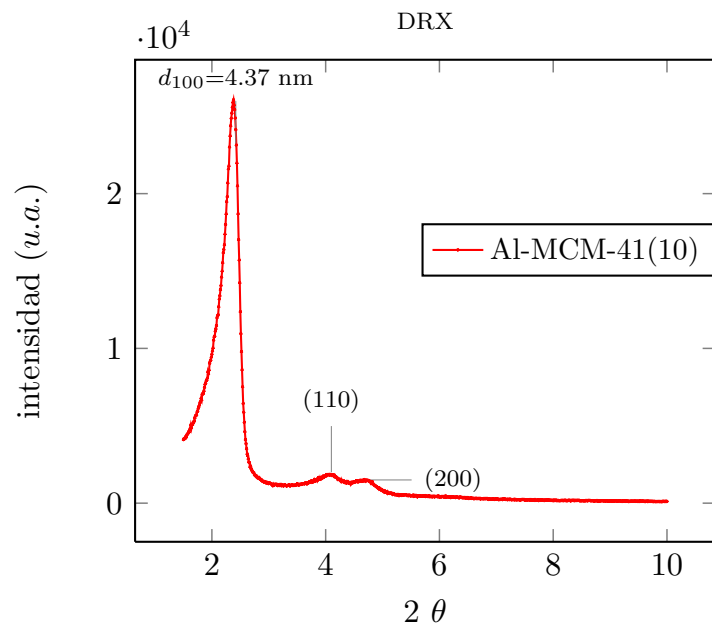


Figura 3.11: Difractograma para el material Al-MCM-41(10) calcinado a 550 °C.

Aplicando la ley de Bragg en la reflexión (100) es posible calcular la distancia interplanar d_{100} en los materiales, lo cual junto con la caracterización textural, provee información más completa sobre la estructura de estos adsorbentes. Este dato se presenta junto con los resultados de la caracterización textural.

La reflexión d_{100} y el parámetro a_0 presentaron un aumento en función del contenido de aluminio, lo que sugiere que el tamaño de la red primitiva incrementó conforme aumento el contenido de aluminio. De acuerdo a los calculos obtenidos para espesor de pared (δ^*) por medio del diámetro de poro promedio (BJH) y la reflexión d_{100} estimada por DRX, se observó un comportamiento congruente con lo reportado en la literatura, sugiere que al aumentar el contenido de aluminio se ensancha el espesor de pared, disminuyendo el diámetro de poro promedio.

En la Tabla 3.2 se muestra la relación molar silicio/aluminio, la reflexión d_{100} , parámetro de red a_0 y espesor de pared δ^* , el área superficial BET, diámetros de poro promedio calculados por los métodos BJH y DFT, volumen poro para cada uno de los materiales con aluminio y para la MCM-41.

Tabla 3.2: **Propiedades estructurales y texturales de los materiales sintetizados con aluminio.**

Material	$\frac{n_{Si}}{n_{Al}}$	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	δ^* (nm)	S_{BET} (m ² /g)	d_p^{BJH} (nm)	d_p^{DFT} (nm)	V_p (cm ³ /g)
MCM-41	∞	3.54	4.09	1.64	1345	2.45	3.54	0.86
Al-MCM-41(100)	100	3.75	4.33	1.88	1177	2.45	3.41	0.82
Al-MCM-41(50)	50	3.97	4.59	2.16	1124	2.43	3.41	0.78
Al-MCM-41(25)	25	4.13	4.77	2.35	1088	2.42	3.41	0.73
Al-MCM-41(10)	10	4.37	5.05	2.66	989	2.39	3.05	0.57

* Espesor de pared calculado por medio de $\delta = \frac{2}{\sqrt{3}}d_{100} - d_p^{BJH}$

Se encontró que el área superficial BET y volumen de poro disminuyeron conforme se incrementó el contenido de aluminio. Esto es consistente con lo reportado en la literatura (Cai et al., (1999; Ciesla y Schüth, (1999)). Los valores para d_p calculados por ambos métodos no mostraron variaciones en función del contenido de aluminio. Sin embargo, los valores calculados por el método DFT fueron 39 % mayores a los evaluados mediante el método BJH. Lo anterior, debido a que el método DFT es más exacto puesto que posee correcciones.

3.3.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La información a partir de espectroscopía infrarroja se relaciona con las vibraciones de cada especie en la red. Las frecuencias ubicadas entre 400 a 1500 cm^{-1} dan información estructural, como composición y la manera en que el tetraédro SiO_4 está enlazado en la estructura de la MCM. La asignación de bandas en los espectros se clasifica en dos tipos de absorción (Karge, 2001).

1. Vibración interna de TO_4 (T = Al ó Si) tetraédros que estan en la red primitiva de la estructura. Estos no son sensibles a las variaciones estructurales. La vibración observada en este tipo es: estiramiento O-T-O asimétrico (900-1250 cm^{-1}) y el simétrico a los (650-720 cm^{-1}), T-O a los (420-500 cm^{-1}).
2. Enlaces externos entre tetraédros, estos son sensibles a la composición y topología. En este grupo se encuentra la vibración del anillo doble (580-610 cm^{-1}), la vibración de la apertura de poro (300-400 cm^{-1}), estiramiento simétrico a los (750-820 cm^{-1}) y asimétrico (1150-1050 cm^{-1}).

Los espectros en la región infrarroja en el intervalo de 500 a 2000 cm^{-1} para los sólidos MCM-41 con diferentes contenidos de Si/Al calcinados a 550 °C se muestran en la Figura 3.12.

Para la MCM-41 se presentaron cuatro bandas típicas de materiales tipo MCM-41, cuyos mínimos de transmitancia relativa se ubican en $\nu_1=875$, $\nu_2=1060$, $\nu_3=1245$ y $\nu_4=1385 \text{ cm}^{-1}$. La primera de estas bandas (ν_1) se puede asociar con el estiramiento simétrico de enlaces externos entre tetraédros, mientras que la segunda (ν_2) corresponde a los asimétricos, en los 1245 cm^{-1} se observó el estiramiento interno asimétrico de O-Si-O (ν_3) y (ν_4) a los 1385 cm^{-1} se observó el simétrico. Ahora bien, con respecto a los sólidos con diferente contenido de aluminio no se advirtieron diferencias significativas entre las muestras, se presume que el aluminio estaba en un ambiente complejo por lo que no se notó cambios notables en las bandas ν_1 y ν_2 conforme se incrementó la concentración de aluminio. Debido a lo anterior se consideró oportuno el utilizar la técnica de ^{27}Al (RMN-GAM) para tratar de analizar el ambiente en el que se encuentra el aluminio de las diferentes muestras.

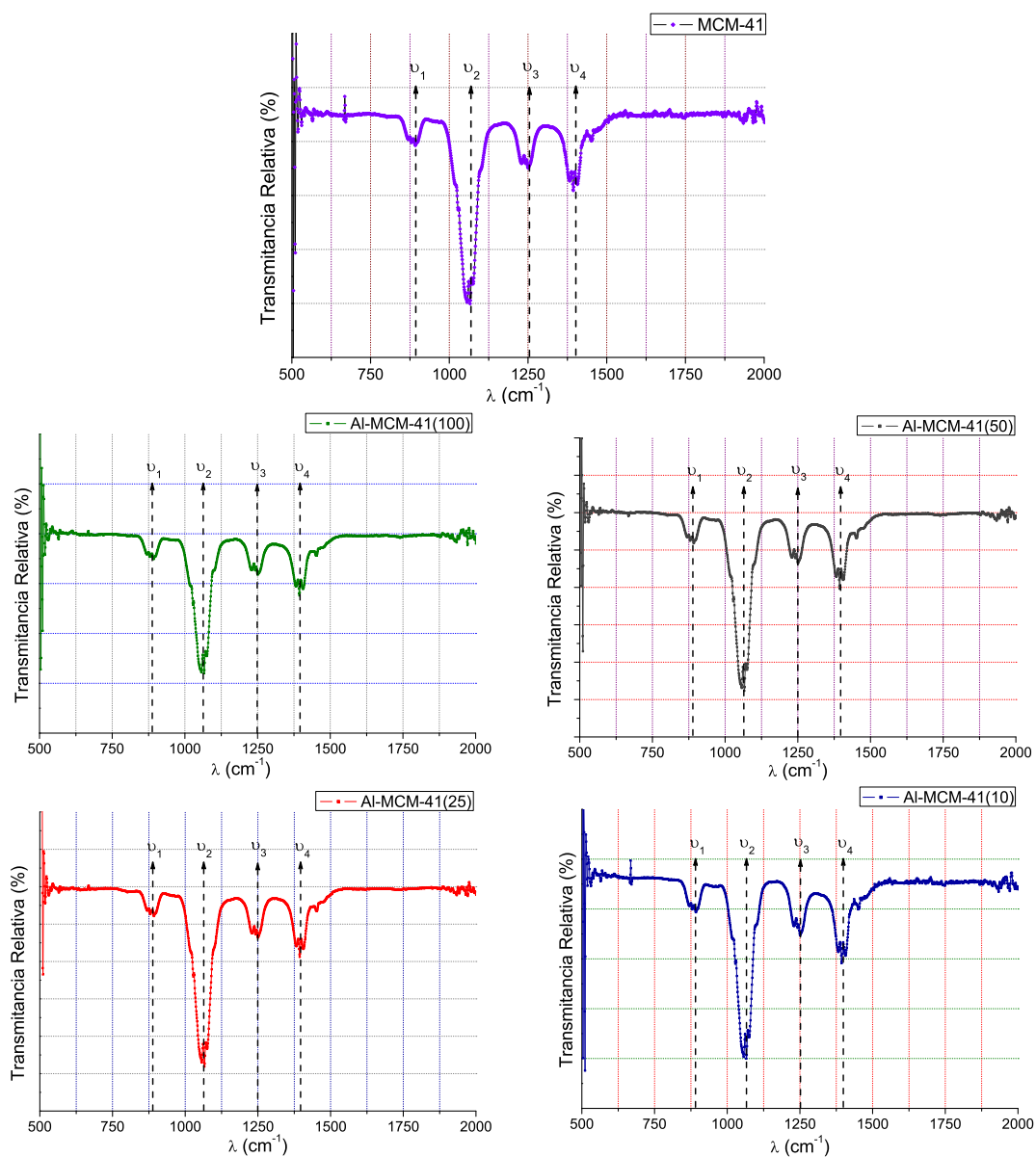


Figura 3.12: Espectros IR-TF de los diferentes materiales sintetizados y calcinados a 550 °C con aluminio y MCM-41

3.3.4. Resonancia Magnética Nuclear Giro de Ángulo Mágico

^{27}Al (RMN-GAM)

El núcleo ^{27}Al es favorable para RMN, debido a la rápida relajación que ocurre en núcleos cuadrupolares, posee un espín $I = 5/2$ y por tanto un momento nuclear cuadrupolar, que trae complicaciones adicionales a nivel experimental y teórico. La técnica realizada a campo magnético alto, produce espectros de buena calidad y se pueden obtener a tiempos cortos. El desplazamiento químico de ^{27}Al está dominado por las siguientes características estructurales (Engelhardt y Michel, 1987):

- i) El número de coordinación de átomos T en los poliedros TO_4 (T= Si, Al).
- ii) El número y naturaleza de los átomos directamente conectados con el tetraédro TO_4 en la estructura del silicato ó silicoaluminato.
- iii) La geometría de unión alrededor del átomo T, ángulos de enlace TOT, enlace TO y localización de los cationes fuera de la estructura.

La técnica ^{27}Al (RMN-GAM) puede diferenciar fácilmente entre tetraédros (aluminio dentro de la estructura) y octaédros (aluminio fuera de la estructura), la coordinación del aluminio claramente separada en intervalos de +50 a +80 ppm para el AlO_4 y de -10 a +20 ppm para AlO_6 .

Los resultados de ^{27}Al (RMN-GAM) para los diferentes materiales sintetizados con aluminio calcinados a 550 °C se reportan en la Figura 3.13.

En los espectros de Al-MCM-41(10) y Al-MCM-41(25), materiales que poseen mayor contenido de aluminio, podemos apreciar dos señales principales, una alrededor de 0 ppm y otra en 50 ppm, que se atribuyen a aluminio octaédrico (VI) y tetraédrico (IV) respectivamente. Se sabe que el número de átomos de aluminio es proporcional a las áreas bajo las señales, por lo que se puede inferir que existe en cantidad similar aluminio dentro y fuera de la red para los materiales Al-MCM-41(10) y Al-MCM-41(25) calcinados a 550 °C.

Con respecto a los espectros para los materiales de Al-MCM-41(50) y Al-MCM-41(100) calcinados a 550 °C, notamos que sólo poseen un pico ensanchado centrado en 0 ppm, lo que probablemente no corresponda exclusivamente a aluminio octaédrico (VI) sino que quizá haya una contribución de aluminio tetraédrico (IV) y/o pentacoordinado(V). Este último de acuerdo a la literatura posee la señal alrededor de 25 ppm y 30 ppm. No obstante, se requiere mejorar las condiciones de este análisis.

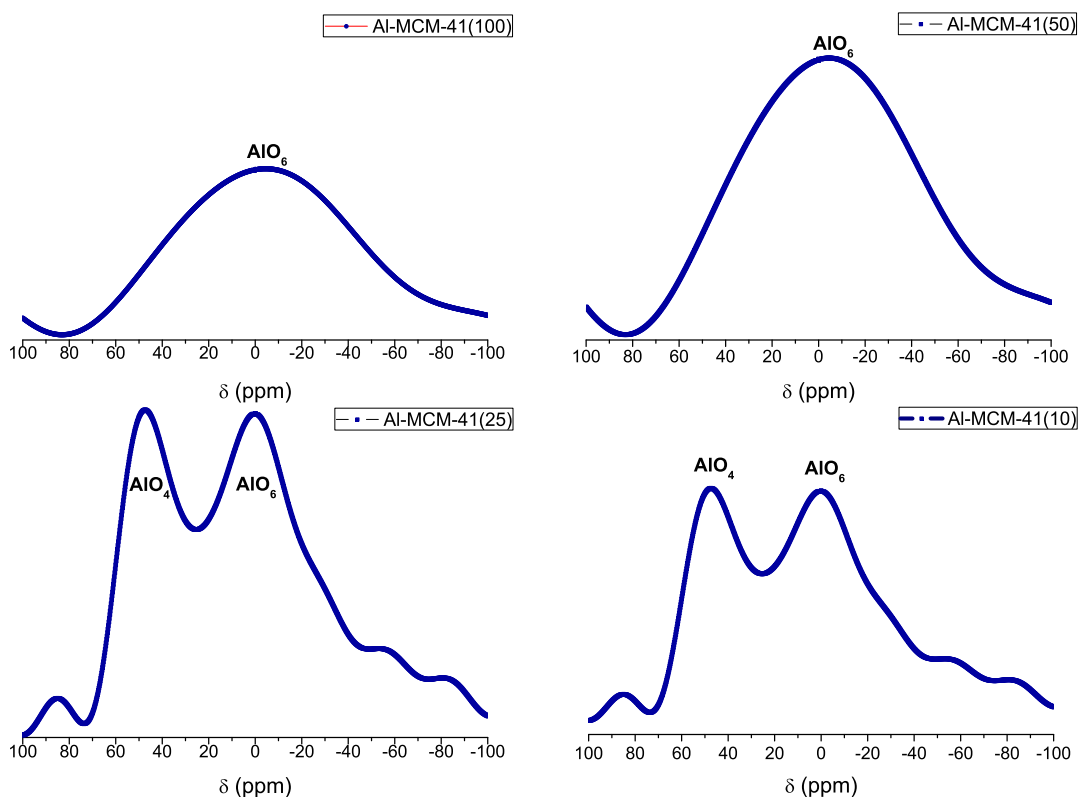


Figura 3.13: ^{27}Al (RMN-GAM) de los distintos materiales sintetizados con aluminio calcinados a 550 °C.

Con base en lo anterior, se hidrataron las muestras Al-MCM-41(50) y Al-MCM-41(100) durante 24 h para la obtención de espectros más claros. Dichos espectros se presentan en la Figura 3.14 y es evidente que el ambiente eléctrico de las muestras completamente deshidratadas sería muy complejo y ello provocará que el momento cuadrupolar del ^{27}Al interactúe de manera muy intensa con el gradiente eléctrico.

Cabe señalar en relación de especies en coordinación octaédrica y tetraédrica, entre la muestra deshidratada e hidratada es algo que no se pudo demostrar. Esto debido a que el ^{27}Al que había en un ambiente (en particular, octaédrico) no se tuvo la certeza de cuánto se transformó a tetraédrico o si la molécula de agua para hidratación sólo se quedó en la esfera cercana a los átomos de aluminio sin modificar sus coordinaciones.

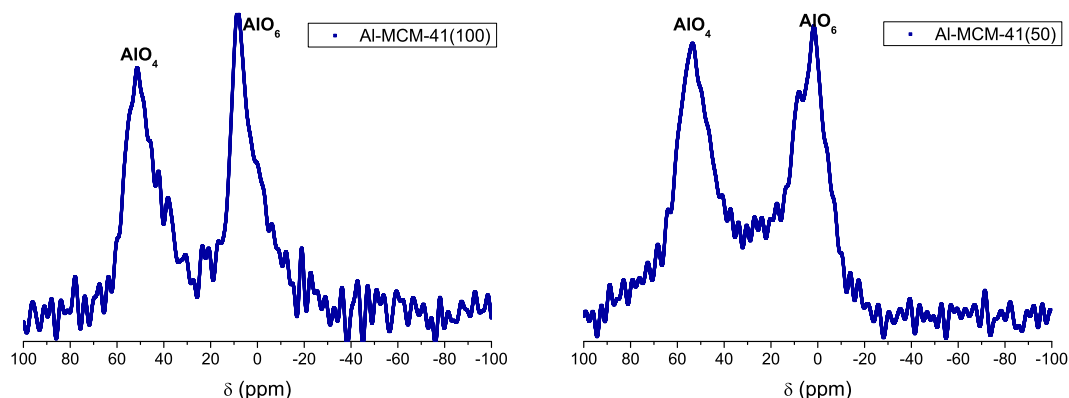


Figura 3.14: ^{27}Al (RMN-GAM) de Al-MCM-41(100) y Al-MCM-41(50) hidratados.

^{29}Si (RMN-GAM)

Los estudios estructurales en materiales mesoporosos dependen de la naturaleza ó ambiente local de SiO_4 , el cual puede verse afectado por el desplazamiento químico del átomo central de Si. Con el fin de determinar el cambio en el grupo SiO_4 , dos características se toman en cuenta; número de puentes SiOT formados por el tetraédro SiO_4 (grado de polimerización) y el número de átomos de Si ó Al en la segunda esfera de coordinación del silicio central, con un número determinado de puentes SiOT (grado tetraédrico con Al sustituido) (Engelhardt y Michel, 1987).

La notación Q^n es comúnmente adoptada con la finalidad de presentar la estructura de unidades de construcción o anión silicato. En esta notación, Q representa un átomo de silicio unido a cuatro átomos de oxígeno formando un tetraédro. El superíndice n indica la conectividad, es decir, el número de unidades de Q unidas al tetraedro SiO_4 .

Por tanto, Q^0 denota el anión monomérico ortosilicato SiO_4^{4-} , Q^1 grupos terminales de la cadena, Q^2 grupos medios en las cadenas o ciclos, Q^3 ramificación de la cadena y Q^4 grupos entrelazos en 3D.

La sustitución de uno o más átomos de silicio por átomos de Al en el exterior de la esfera de coordinación de la unidad Q^n produce importantes cambios en el campo bajo, que se traduce en valores de δ más negativos. En general, cada sustitución de Si-O-Si por Si-O-Al ocasiona un desapantallamiento de la anisotropía del desplazamiento químico a 5 ppm para el átomo de silicio central.

El estudio de RMN-GAM de los núcleos de ^{27}Al y ^{29}Si , proporciona información valiosa sobre las especies existentes en el material. Para los materiales tipo MCM-41, en ^{29}Si , se han identificado varias señales importantes, como:

- * Señal en la vecindad de -110 ppm, asignada a $Si(Si-O)_4$, designados como Q^4 .
- * Señal en la vecindad de -100 ppm, asignada a $(Si-O)_3Si-OH$ y designados Q^3 .
- * Señal en la vecindad de -90 ppm asignada a silanoles geminales $(Si-O)_2Si-(OH)_2$, designados Q^2 .

En la Figura 3.15 se muestran los espectros de ^{29}Si (RMN-GAM) de los diferentes materiales sintetizados con diferentes relaciones molares Si/Al y Cu-MCM-41(300) calcinados a 550 °C.

Para la muestra MCM-41, el espectro ^{29}Si (RMN-GAM) indica la presencia aparente de $Si(Si-O)_4$ centrada en -110 ppm. No obstante, la forma de pico posee un máximo con un hombro cercano a los -100 ppm, lo que sugiere la presencia de otro pico. Por consiguiente este pico y su hombro pueden asignarse a dos señales; en -100 ppm la señal asignada a átomos de silicio con coordinación Q_3 y en -110 ppm la señal asignada a átomos de silicio con coordinación Q_4 .

En los espectros de la Figura 3.15 podemos observar que el material Al-MCM-41(25) posee un adelgazamiento en el pico principal, esto puede ser debido a un tipo de empaquetamiento de silicio en la estructura. En algunos espectros es difícil atribuir una señal exclusivamente a un tipo de coordinación Q^n por lo que fue oportuno realizar la deconvolución Gaussiana de las señales de los espectros de ^{29}Si (RMN-GAM), dichos precesamientos de señales se presentan en la Figura 3.16.

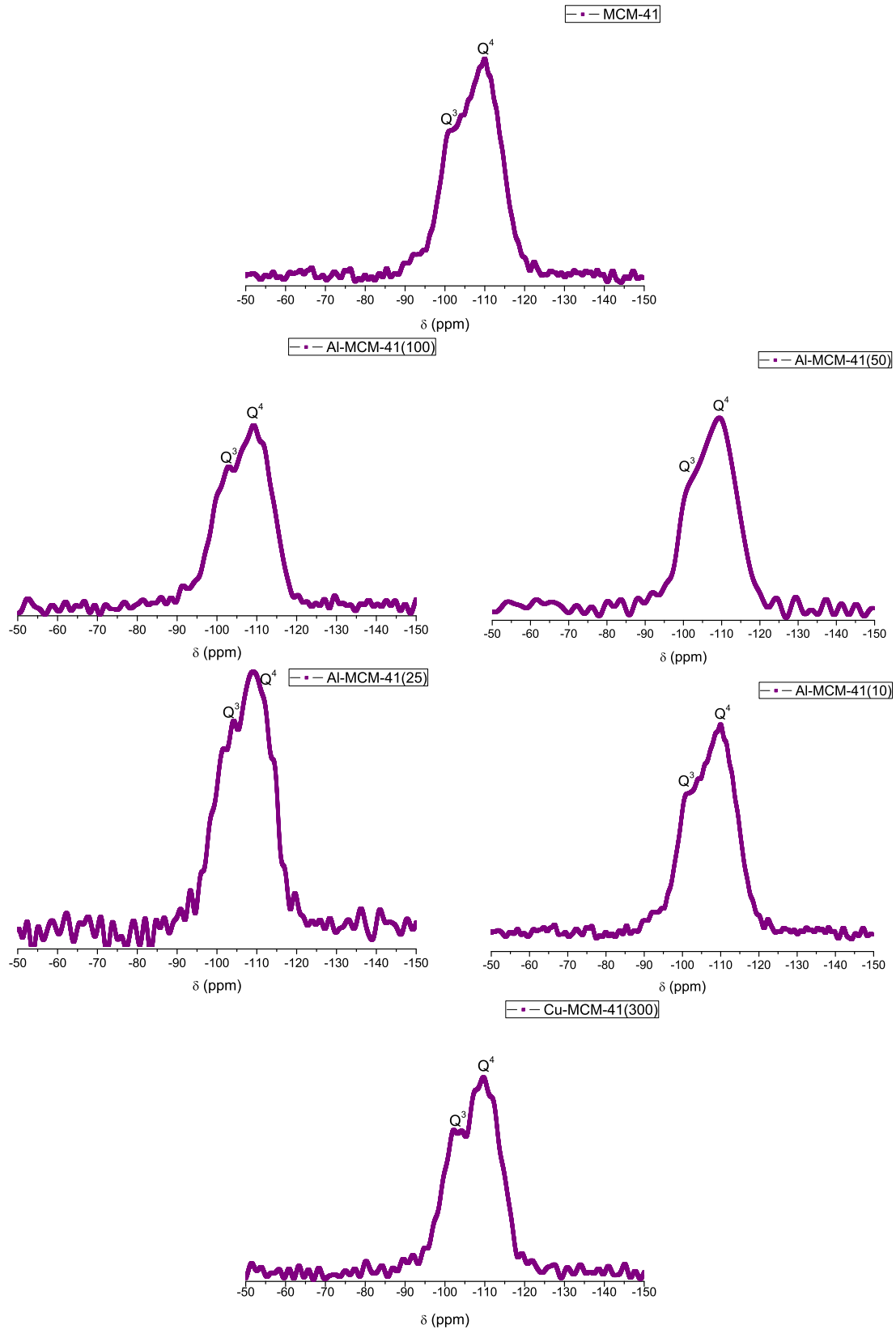


Figura 3.15: ^{29}Si (RMN-GAM) para materiales sintetizados y calcinados a 550 °C.

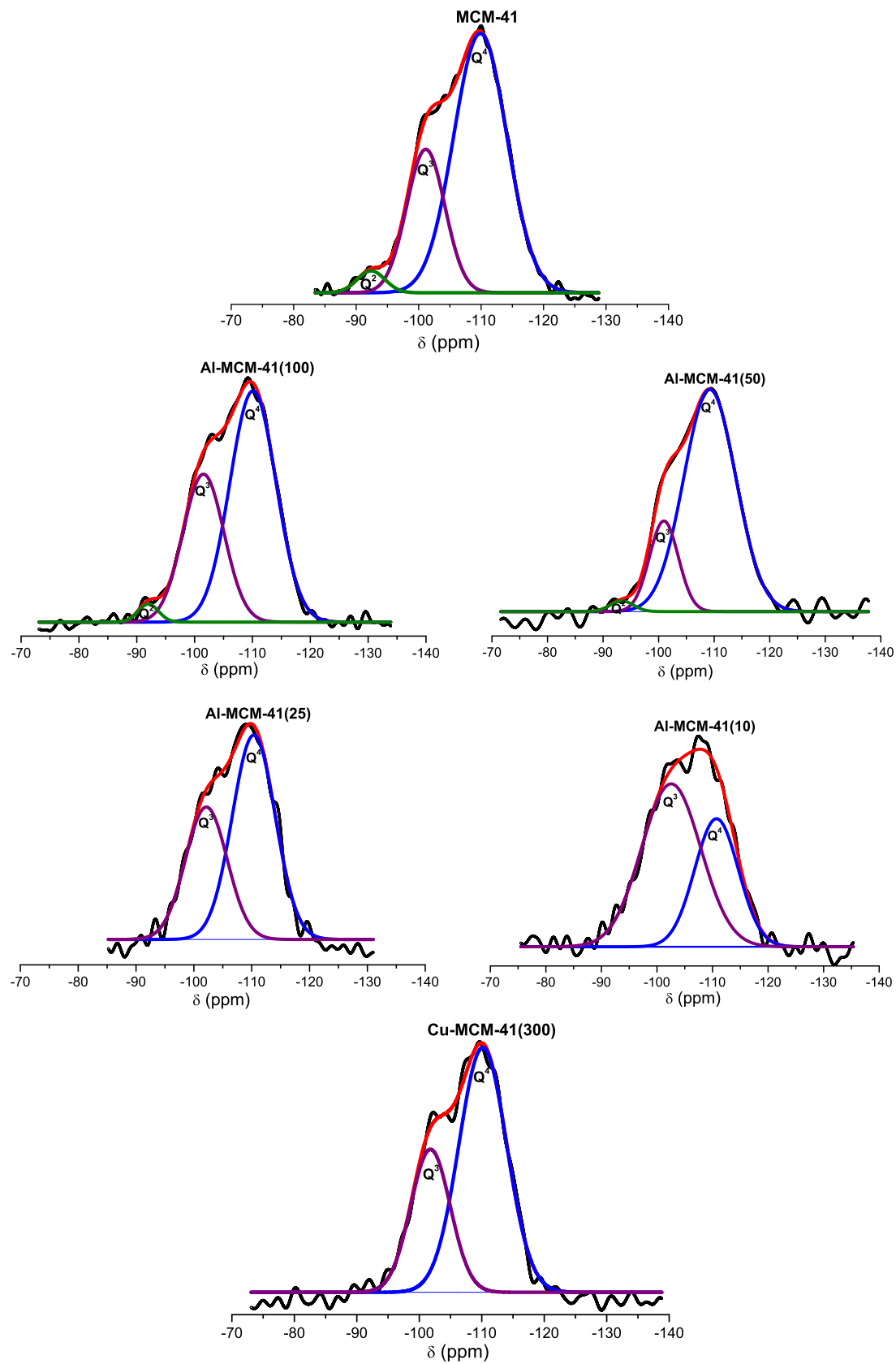


Figura 3.16: Deconvoluciones Gaussianas de espectros de ^{29}Si (RMN-GAM).

La importancia de estimar el porcentaje de cada tipo de coordinación Q^n radica en la posibilidad de estimar el porcentaje de grupos OH^- , mediante la ecuación 3.35:

$$(OH^-) = \frac{2Q^2 + Q^3}{(Q^2 + Q^3 + Q^4)} \quad (3.35)$$

La cuatificación de los grupos hidroxilo es fundamental debido a que los grupos no básicos (carbazol e indol) pueden formar puentes de hidrógeno y atrapar a estos compuestos. En la Tabla 3.3 se reportan los porcentajes para cada tipo de coordinación Q^n y el porcentaje de OH^- en cada muestra.

Tabla 3.3: Q^n ; deconvolución espectral (Gaussianas) de ^{29}Si (RMN-GAM) y porcentaje de grupos silanoles OH^- (grado de condensación).

Material	Q^2 (%)	Q^3 (%)	Q^4 (%)	OH^- (%)
MCM-41	3.1	27.6	69.3	33.7
Al-MCM-41(100)	2.2	35.5	62.3	39.9
Al-MCM-41(50)	1.7	18.2	80.1	21.6
Al-MCM-41(25)	-	38.7	61.3	38.7
Al-MCM-41(10)	-	63.3	36.7	63.3
Cu-MCM-41(300)	-	32.6	67.4	32.6

El material adsorbente que mostró el mayor contenido en grupos OH^- fue el Al-MCM-41(10) seguido de Al-MCM-41(100). Como se verá más adelante estos sólidos fueron los que mostraron el mejor desempeño para la remoción de moléculas nitrogenadas. Esto sugiere que los adsorbentes con alto contenido en grupos hidroxilo removeran de manera eficiente compuestos nitrogenados de las corrientes de hidrocarburos.

3.3.5. Termodesorción Programada de Piridina acoplada a Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (TDP-Py).

Varios autores han estudiado la acidez de los materiales mesoporosos Al-MCM-41, a través de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Hunger et al., 1999; Liepold et al., 1996; Weglarski et al., 1996). La naturaleza de los sitios ácidos puede ser investigada utilizando piridina como la molécula sonda. Se emplea piridina ($pK_b = 8.8$) como molécula sonda ya que permite distinguir entre sitios ácidos tipo Lewis y Brönsted (Chakraborty y Viswanathan, 1999). Además, que la piridina es más fácilmente protonada que el amoníaco. Por otro lado el ión piridinio es térmicamente más estable que el ión amonio. El tamaño molecular puede originar impedimento estérico en interacciones intermoleculares.

La molécula piridina puede coordinarse en sitios apróticos, donde puede ser protonada para formar el ion piridinio, PyH^+ en ácido OH y enlace de H con menos grupos ácidos. (Corma et al., 1994) estudiaron la acidez y la actividad catalítica de Al-MCM-41. Las siguientes bandas están presentes en el espectro IR-TF de piridina adsorbida:

- i. 1620 cm^{-1} y 1455 cm^{-1} ; (piridina coordinada a sitios ácidos tipo Lewis) **L**
- ii. 1570 cm^{-1} ; (hidrógeno enlazado a piridina) **H**
- iii. 1640 cm^{-1} y 1456 cm^{-1} ; (piridina protonada por sitios ácidos tipo Brönsted) **B**
- iv. 1490 cm^{-1} ; (piridina asociada con sitios ácidos tipo Brönsted y Lewis) **B+L**

Se analizaron las muestras Al-MCM-41 por IR-TF utilizando piridina como molécula sonda para determinar las propiedades ácidas, siguiendo el método 05LA-0612-AEFTIR-MP-01, las muestras fueron analizadas en forma de pastillas autosortadas, previamente activadas in situ con vacío a $400\text{ }^\circ\text{C}$ antes de adsorber la piridina. Todos los análisis se llevaron a cabo en un equipo marca NICOLET FTIR modelo Magna 560 con resolución de 4 cm^{-1} y 50 barridos.

En las Tablas 3.4-3.7 se reporta la densidad de sitios ácidos tipo Lewis y Brönsted para Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(25), Al-MCM-41(50) y Al-MCM-41(100).

Las Figuras 3.17-3.20 muestran los espectros obtenidos a diferentes temperaturas de Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(25), Al-MCM-41(50) y Al-MCM-41(100) para la cuantificación de sitios ácidos.

Todas las muestras con aluminio incorporado presentan sitios tipo Brönsted y Lewis aunque en diferente número. La banda característica de los sitios tipo Brönsted (1445 cm^{-1}) se observó en todas las muestras, así como la señal a 1450 cm^{-1} que se asocia a la presencia de piridina coordinada. Notese que a pesar que la muestra Al-MCM-41(10) posee un mayor número de sitios Brönsted, estos desaparecieron a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ mientras que la muestra Al-MCM-41(50) tiene un menor número de sitios pero fueron más estables dado que aún a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observó su señal.

Los espectros, tomados antes de los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ presentan una señal intensa a 1440 cm^{-1} , la cual se asocia a la piridina fisisorbida (interacción con los grupos hidroxilo o con cationes). Esta, es rápidamente liberada antes de los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ dejando visible la señal a 1450 cm^{-1} característica de los sitios Lewis verdaderos.

Tabla 3.4: densidad de sitios ácidos para sólido Al-MCM-41(10).

Temperatura (°C)	Brönsted ($\mu\text{mol/g}$)	Lewis ($\mu\text{mol/g}$)	Brönsted ($\mu\text{mol/m}^2$)	Lewis ($\mu\text{mol/m}^2$)
25	130	321	0.131	0.325
100	133	213	0.134	0.215
200	57	138	0.058	0.140
300	13	67	0.013	0.068
400	2	46	0.002	0.047

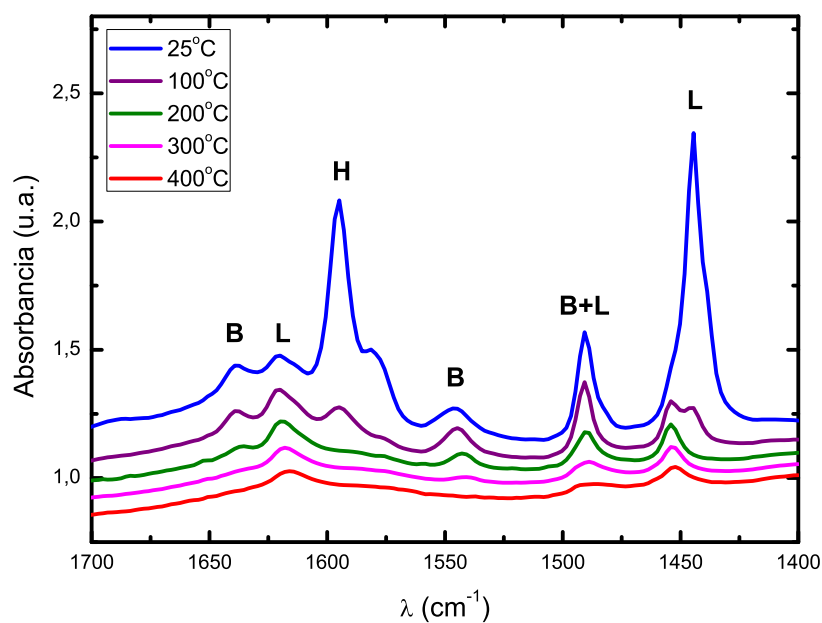


Figura 3.17: espectros IR-TF para determinación de sitios ácidos del material Al-MCM-41(10).

Tabla 3.5: densidad de sitios ácidos para adsorbente Al-MCM-41(25).

Temperatura (°C)	Brönsted ($\mu\text{mol/g}$)	Lewis ($\mu\text{mol/g}$)	Brönsted ($\mu\text{mol/m}^2$)	Lewis ($\mu\text{mol/m}^2$)
25	74	297	0.068	0.273
100	76	152	0.070	0.140
200	38	85	0.035	0.078
300	14	64	0.013	0.059
400	0	60	0	0.055

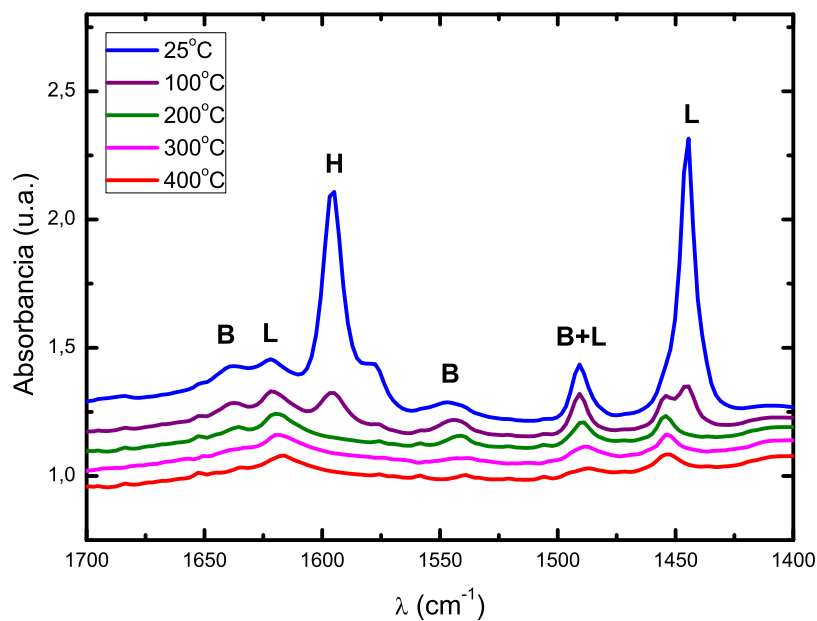


Figura 3.18: espectros IR-TF para determinación de sitios ácidos del material Al-MCM-41(25).

Tabla 3.6: densidad de sitios ácidos para material Al-MCM-41(50).

Temperatura (°C)	Brönsted ($\mu\text{mol/g}$)	Lewis ($\mu\text{mol/g}$)	Brönsted ($\mu\text{mol/m}^2$)	Lewis ($\mu\text{mol/m}^2$)
25	76	437	0.068	0.389
100	89	313	0.079	0.278
200	84	263	0.075	0.234
300	67	102	0.060	0.091
400	43	82	0.038	0.073

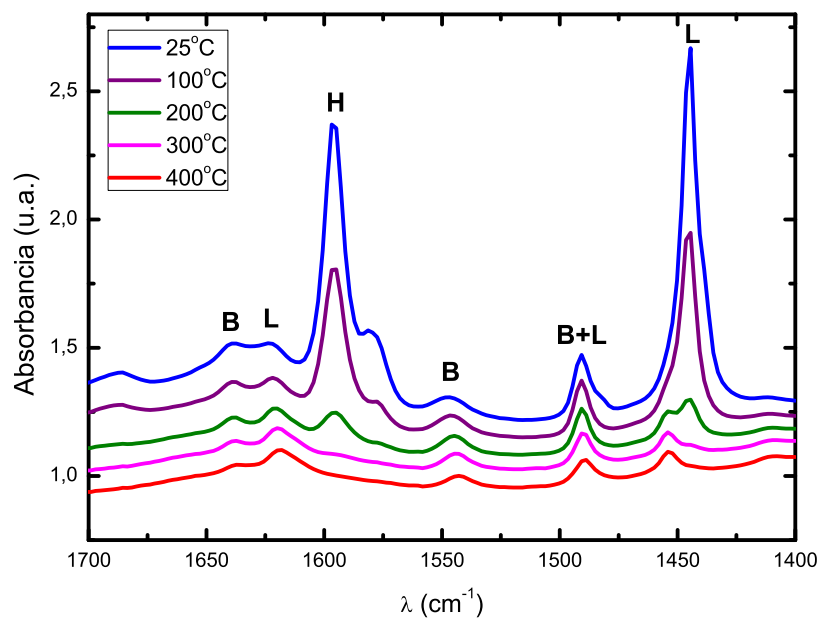


Figura 3.19: espectros IR-TF para determinación de sitios ácidos del material Al-MCM-41(50).

Tabla 3.7: densidad de sitios ácidos para sólido Al-MCM-41(100).

Temperatura (°C)	Brönsted ($\mu\text{mol/g}$)	Lewis ($\mu\text{mol/g}$)	Brönsted ($\mu\text{mol/m}^2$)	Lewis ($\mu\text{mol/m}^2$)
25	27	187	0.023	0.159
100	43	95	0.037	0.081
200	35	51	0.030	0.043
300	23	29	0.020	0.025
400	16	25	0.014	0.021

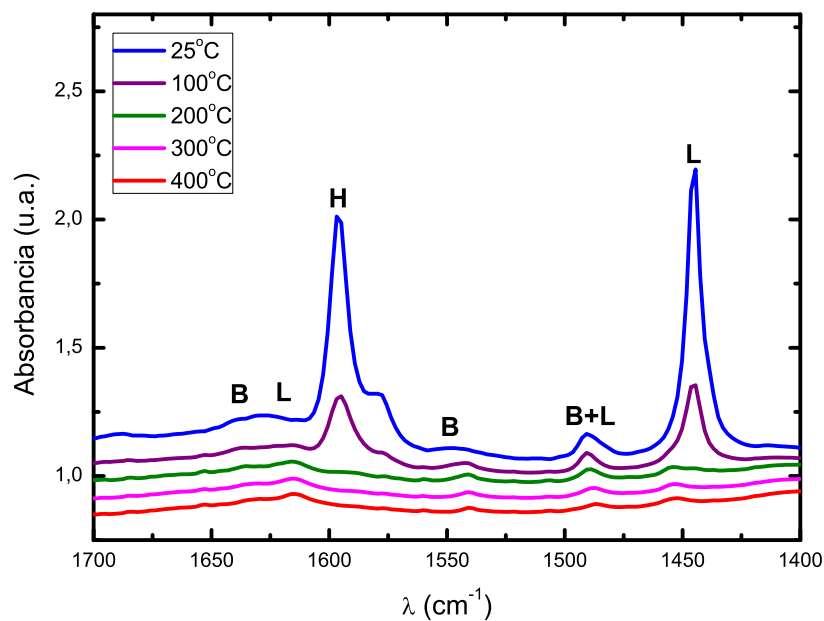


Figura 3.20: espectros IR-TF para determinación de sitios ácidos del material Al-MCM-41(100).

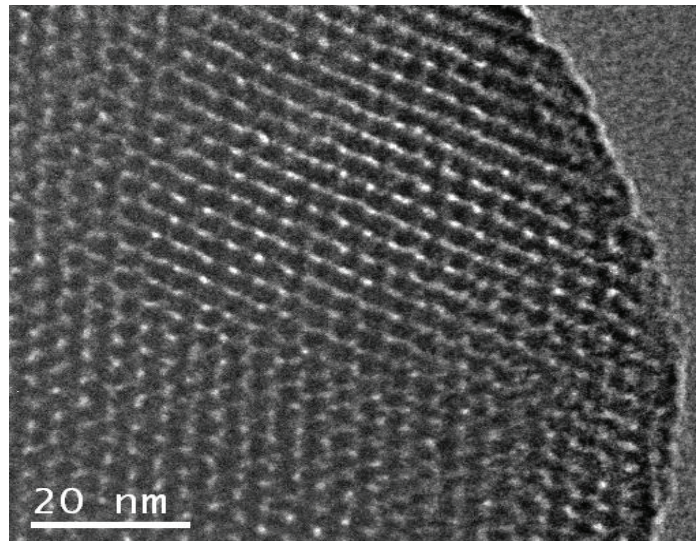
3.3.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

El análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR) es una herramienta ideal para estudiar, a escala subnanométrica la estructura de los materiales sintetizados. A través de la MET-AR es posible obtener imágenes por encima de un millón de aumentos usando microscopios electrónicos que trabajan entre 100 y 400 kV.

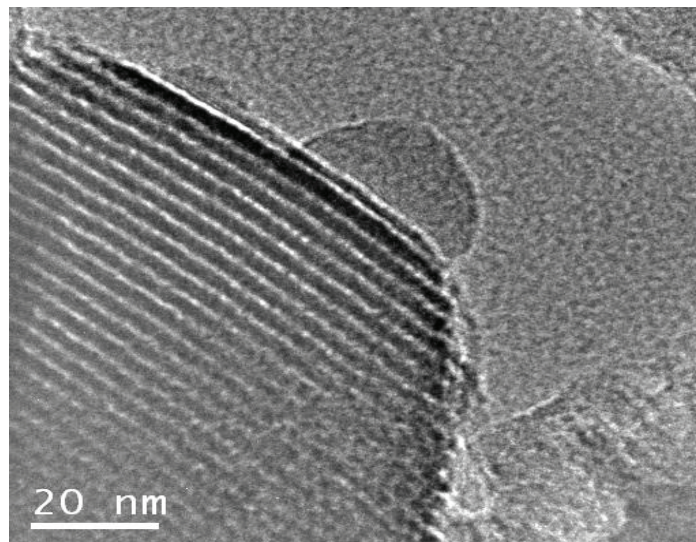
Con esta técnica es posible obtener información cristalográfica incluso de partículas de tamaño nanométrico. Los diferentes modos de operación del microscopio electrónico de transmisión están directamente relacionados con la difracción de electrones, permitiendo trabajar en dos modos comúnmente usados: el contraste de difracción (en las modalidades de campo brillante y campo oscuro) y el contraste de fase (alta resolución).

La forma y tamaño de los poros en los materiales MCM-41 y Al-MCM-41(100) se examinó mediante microscopía electrónica de transmisión. La imagen de la Figura 3.21(a) deja ver los canales presentes en el material. Asimismo, en la Figura 3.21(b) se observan estos canales para el material Al-MCM-41(100).

La imagen de la Figura 3.22 deja ver hileras equidistantes de poros altamente ordenados en un arreglo hexagonal característico de los materiales MCM-41. Por su parte, la Figura 3.23 muestra que la incorporación del Al en una estructura MCM-41 provoca una disminución en el alto orden de los poros.



(a) arreglo hexagonal en sólido MCM-41



(b) arreglo en forma de canal para material MCM-41

Figura 3.21: Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión para MCM-41 (a) arreglo hexagonal y (b) arreglo en forma de canal.

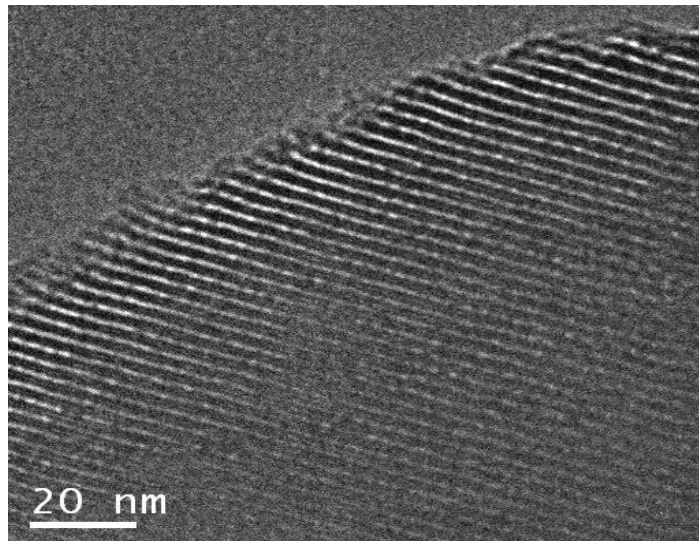


Figura 3.22: Micrografía para Al-MCM-41(100)

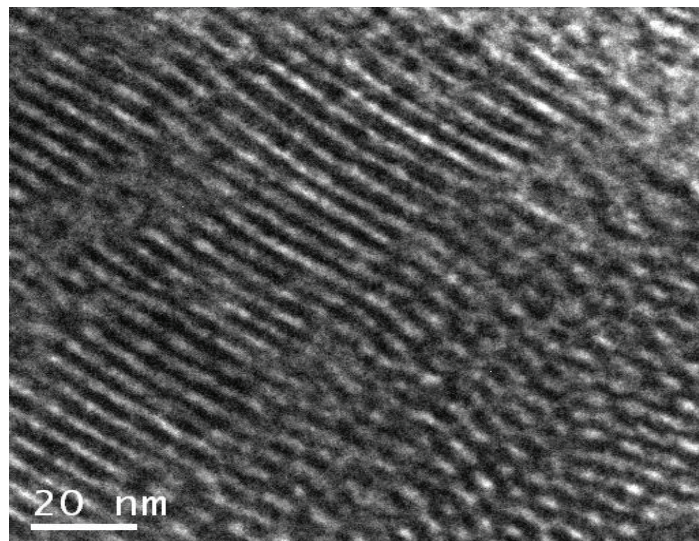


Figura 3.23: Micrografía para Al-MCM-41(10)

A partir de estas imágenes se midió el tamaño de poro (~ 2.6 nm) y el espesor de pared (~ 1.7 nm) para el material MCM-41. Los valores de los parámetros medidos son aproximadamente iguales a lo reportados en la Tabla 3.2

3.3.7. Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-vis

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis se adquirieron mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer UV-vis Lambda 35, equipado con una esfera de reflectancia difusa para el análisis de las muestras y calibrado con MgO. El dominio de adquisición fue de 220-1100 nm con una velocidad de registro de 120 nm/min. Estos espectros dan información sobre la naturaleza de especies de cobre y el tipo de coordinación presentes en los adsorbentes de Cu-MCM-41.

Los espectros electrónicos de los materiales Cu-MCM-41(25), Cu-MCM-41(50), Cu-MCM-41(100) y Cu-MCM-41(300) calcinados a 550 °C se muestran en la Figura 3.24, se obtuvieron por reflectancia difusa en longitudes de onda entre 220-1100 nm.

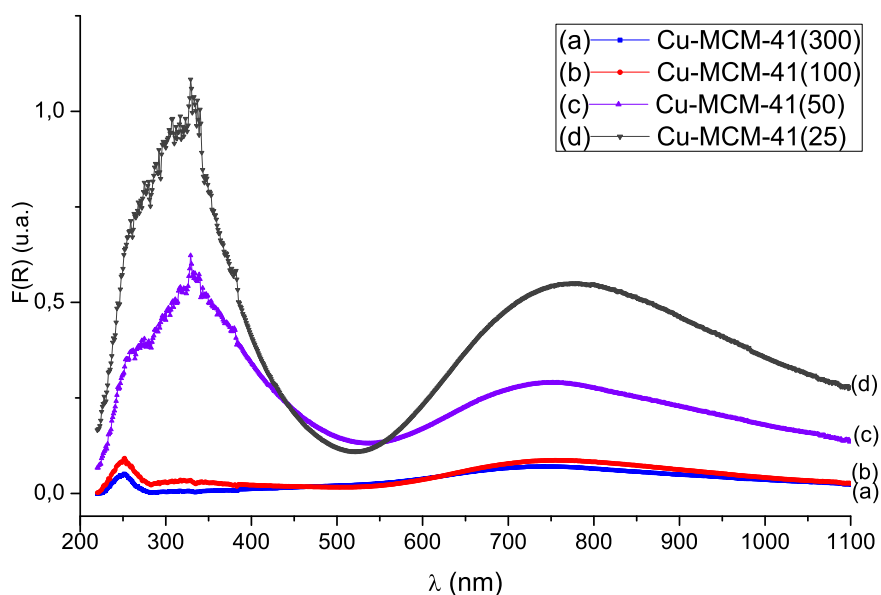


Figura 3.24: UV-vis de los diferentes materiales sintetizados con cobre.

El espectro UV-vis del material de MCM-41 no mostró bandas en la región de 200-1100 nm. Para los materiales con bajo contenido de Cu, Cu-MCM-41(100) y Cu-MCM-41(300) apenas es notoria una pequeña banda ubicada en 250 nm, que ha sido asignada a especies Cu^+ (Pestryakov et. al. 2004).

Para las muestras con mayor contenido de cobre, Cu-MCM-41(25) y Cu-MCM-41(50) se observó que poseen tres bandas, en 750 nm la banda asignada a transiciones d-d en iones Cu^{2+} , en 340 nm banda asignada a (O-Cu-O) y en 250 nm Cu^+ .

De la Figura 3.24 podemos notar que los cuatro materiales sintetizados con cobre contenían Cu^{2+} , los materiales con menor cantidad de cobre, Cu-MCM-41(300) y Cu-MCM-41(100) tenían Cu^+ a diferencia de Cu-MCM-41(25) y Cu-MCM-41(50) que mostraron la señal para O-Cu-O. Cabe señalar que la serie MCM-41 con diferentes cantidades de aluminio también se analizó por UV-vis, no obstante, los espectros no presentaron bandas en la región 200-1100 nm.

De acuerdo a los espectros obtenidos con la técnica UV-vis, podemos concluir que al aumentar el contenido de cobre en los materiales sintetizados, las bandas aumentaron de intensidad y tendieron a ser la señal correspondiente a CuO_x . Esto quiere decir que el cobre no estaba incorporado en la red sino que probablemente se alojó en la superficie del sólido. En la génesis de las hipótesis no se deseaba que el átomo de cobre estuviera dentro de la estructura por lo que aquí se corroboró eso.

Resultados y Discusión

*“Quien no haya experimentado la irresistible atracción de la ciencia,
no podrá comprender su tiranía”*

MARY SHELLEY

En este capítulo se presentan los resultados experimentales que se obtuvieron sobre capacidad de adsorción para compuestos nitrogenados en los diferentes materiales sintetizados en esta investigación. Seguido a esto, se exhiben las dinámicas de adsorción experimentales y teóricas que se adquirieron a través de los muestreos experimentales y la simulación del código en Fortran respectivamente, para un componente y en multicomponente. Finalmente se muestran las correlaciones entre capacidad de adsorción para componentes nitrogenados y algunas propiedades físico-químicas de los adsorbentes obtenidas directa o indirectamente por medio de las principales técnicas de caracterización descritas en apartados previos.

4.1. Capacidad de adsorción y discriminación

Primeramente se muestran los resultados obtenidos en el equipo de evaluación combinatoria para capacidad de adsorción para los grupos de materiales sintetizados. Los resultados se presentan por gramo y por metro cuadrado de adsorbente. Después se describen los resultados cinéticos para los mejores sólidos, como se mencionó antes.

4.2. Capacidad de adsorción por gramo de sólido

4.2.1. Efecto de la relación Si/Cu

En la Tabla 4.1 se exhiben los resultados de las cantidades adsorbidas de quinolina, carbazol e indol, expresadas en mg de compuesto nitrogenado por g de adsorbente. Para la primer serie de materiales (con cobre) probados en el sistema de evaluación combinatoria para adsorción por lotes a temperatura ambiente. Asimismo, se incluye el área superficial y diámetro de poro promedio para cada sólido.

Para adsorción de quinolina, se observó que la MCM-41 y el material Cu-MCM-41(300) mostraron los valores mayores en capacidad de adsorción, seguidos de las muestras Cu-MCM-41(100), Cu-MCM-41(50) y Cu-MCM-41(25). En todos los casos, fueron valores de entre 40 a 85 % mayores a la cantidad de quinolina adsorbida por el material comercial de referencia CDX. Para indol el orden de capacidad de adsorción fue; Cu-MCM-41(25) y Cu-MCM-41(300) donde se tuvieron los valores mayores de capacidad de adsorción, seguidos por el CDX, Cu-MCM-41(50), Cu-MCM-41(100) y la MCM-41. En esta serie sólo dos materiales estuvieron por arriba del material comercial y adsorbieron cerca del 15 % más indol. Para carbazol se tuvo que Cu-MCM-41(100) y Cu-MCM-41(25) mostraron la mayor capacidad de adsorción seguidos por Cu-MCM-41(300), MCM-41, Cu-MCM-41(50) y CDX. Cu-MCM-41(100) y Cu-MCM-41(25) adsorbieron entre 35 y 50 % más carbazol que el CDX.

En cuanto a capacidad de adsorción para componentes nitrogenados totales, se observó que el mejor material de esta primer serie fue Cu-MCM-41(300), seguido por la MCM-41, Cu-MCM-41(100), Cu-MCM-41(50), Cu-MCM-41(25) y CDX. El Cu-MCM-41(300) adsorbió 56 % más nitrogenados que el CDX.

Tabla 4.1: Efecto de la incorporación de cobre sobre la capacidad de adsorción para compuestos nitrogenados por g de adsorbente.

Material	$q_{Quinolina}$ (mg g ⁻¹)	q_{Indol} (mg g ⁻¹)	$q_{Carbazol}$ (mg g ⁻¹)	q_{Total} (mg g ⁻¹)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	d_p^{DFT} (nm)
CDX	8.33	3.54	2.28	14.15	519	4.50
MCM-41	15.41	1.80	2.81	20.02	1345	3.54
Cu-MCM-41(25)	11.98	4.13	3.11	19.22	681	3.42
Cu-MCM-41(50)	14.10	3.08	2.65	19.83	767	3.41
Cu-MCM-41(100)	14.27	2.39	3.45	20.11	975	3.42
Cu-MCM-41(300)	15.33	3.86	2.88	22.07	1187	3.40

En conclusión de acuerdo a la hipótesis de trabajo para la síntesis de ésta serie se puede apreciar que notablemente los materiales con cobre son mejores realizando la tarea de adsorción de compuestos nitrogenados que el sólido comercial, además que existe alguna interacción entre el adsorbato no básico (indol y carbazol) y el cobre, dado que se incrementó la capacidad de adsorción de dichos componentes en comparación con la pura MCM. Para quinolina no se observó algún efecto favorable al incorporar cobre a la estructura de la MCM. De acuerdo a los resultados obtenidos de ésta primer serie de materiales se decidió elegir al sólido Cu-MCM-41(300) para realizar el estudio cinético como se presentará más adelante.

4.2.2. Influencia de la composición Si/Al

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados de las cantidades adsorbidas, expresadas en mg de compuesto nitrogenado por g de adsorbente, para la segunda serie de materiales (con aluminio) probados en el sistema de evaluación combinatoria de adsorción por lotes a temperatura ambiente.

Para quinolina se observó que Al-MCM-41(100) fue el material que tuvo la mayor capacidad de adsorción, seguido por Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(50), MCM-41, Al-MCM-41(25), Al₂O₃-MCM-41(100), CDX y Al₂O₃. El sólido Al-MCM-41(100) adsorbió cerca de 3 veces más quinolina que CDX y 4 veces más que Al₂O₃. Para indol los mejores adsorbentes de esta serie fueron; Al-MCM-41(10) y Al-MCM-41(100) seguidos por Al₂O₃, CDX, Al₂O₃-MCM-41(100), MCM-41, Al-MCM-41(25) y Al-MCM-41(50). El sólido Al-MCM-41(10) adsorbió alrededor de 3 veces más indol que CDX y 2 más de Al₂O₃. Para el carbazol se tiene que Al₂O₃ fue el que tuvo mayor capacidad de adsorción, seguido por la MCM-41, CDX, Al-MCM-41(10), Al₂O₃-MCM-41(100), Al-MCM-41(100), Al-MCM-41(50) y Al-MCM-41(25). En nitrogenados totales Al-MCM-41(10) y Al-MCM-41(100) mostraron las mayores capacidades de adsorción, de hasta 2 veces más que el CDX y Al₂O₃.

De los resultados obtenidos podemos concluir que la incorporación de aluminio en la malla molecular mesoporosa MCM-41 no posee un efecto favorable sobre la capacidad de adsorción de carbazol, por lo que este tipo de materiales no parecen ser los adecuados para la remoción de dicho compuesto nitrogenado. Sin embargo, se puede apreciar un caso contrario para indol, en específico para el sólido Al-MCM-41(10) donde se tiene un incremento en la capacidad de adsorción de hasta 5 veces más que la pura MCM. Con respecto a quinolina, existe un efecto favorable en capacidad de adsorción en los sólidos Al-MCM-41(10) y Al-MCM-41(100), lo cual valida la hipótesis de síntesis de ésta serie, materiales con sitios ácidos.

Tabla 4.2: Efecto de la incorporación de aluminio sobre la capacidad de adsorción para compuestos nitrogenados por g de adsorbente.

Material	$q_{Quinolina}$ (mg g ⁻¹)	q_{Indol} (mg g ⁻¹)	$q_{Carbazol}$ (mg g ⁻¹)	q_{Total} (mg g ⁻¹)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	d_p^{DFT} (nm)
CDX	8.33	3.54	2.28	14.15	519	4.50
MCM-41	15.41	1.80	2.81	20.02	1345	3.54
Al-MCM-41(10)	20.03	10.47	1.17	31.67	989	3.05
Al-MCM-41(25)	12.88	1.05	0.02	13.95	1088	3.41
Al-MCM-41(50)	16.66	1.05	0.19	17.90	1124	3.41
Al-MCM-41(100)	22.95	9.16	0.28	32.39	1177	3.41
Al ₂ O ₃ -MCM-41(100)	11.82	2.24	0.66	14.72	1150	3.27
Al ₂ O ₃	5.82	6.63	3.76	16.21	259	9.50

Con base en los resultados obtenidos de los materiales con aluminio se decidió elegir a los sólidos Al-MCM-41(10) y Al-MCM-41(100) para el estudio cinético.

4.2.3. Efecto de impregnación para metales de Ni, Mo y W

En la Tabla 4.3 se reportan los resultados de las cantidades adsorbidas, expresadas en mg de compuesto nitrogenado por g de adsorbente, para la tercer serie de materiales (impregnados con Ni, Mo y W) probados en el sistema de evaluación combinatoria de adsorción por lotes a temperatura ambiente.

Para la adsorción de quinolina se observó un efecto desfavorable debido a la incorporación de los metales de transición probados, la pura MCM-41 fue el material que mostró la mayor capacidad de adsorción de quinolina de esta serie, seguido por Ni-MCM-41(10), NiW-MCM-41(10), Mo-MCM-41(10), NiMo-MCM-41(10), W-MCM-41(10) y CDX.

Para indol se tuvo un efecto positivo debido la incorporación de estos metales de transición, el Ni-MCM-41(10) presentó la mayor capacidad de adsorción, cerca de 2 veces la capacidad de adsorción de CDX, seguido de NiW-MCM-41(10), NiMo-MCM-41(10), Mo-MCM-41(10), W-MCM-41(10) y MCM-41. En carbazol no se vió un efecto positivo en la capacidad de adsorción al incorporar Ni, Mo y W. De esta serie la MCM-41 fue la que tuvo la mayor capacidad de adsorción de carbazol, seguida por Ni-MCM-41(10), NiW-MCM-41(10), CDX, NiMo-MCM-41(10), Mo-MCM-41(10) y W-MCM-41(10). En capacidad de adsorción de nitrogenados totales, el mejor material de esta serie fue el Ni-MCM-41(10), adsorbió alrededor de 77 % más que el CDX.

Tabla 4.3: **Efecto de la impregnación de metales de transición sobre la capacidad de adsorción para compuestos nitrogenados por g de adsorbente.**

Material	$q_{Quinolina}$ (mg g ⁻¹)	q_{Indol} (mg g ⁻¹)	$q_{Carbazol}$ (mg g ⁻¹)	q_{Total} (mg g ⁻¹)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	d_p^{DFT} (nm)
CDX	8.33	3.54	2.28	14.15	519	4.50
MCM-41	15.41	1.80	2.81	20.02	1345	3.54
Ni-MCM-41(10)	15.33	6.99	2.69	25.01	907	3.40
Mo-MCM-41(10)	9.37	4.54	1.30	15.21	825	3.23
W-MCM-41(10)	8.80	2.76	0.97	12.53	729	3.31
NiMo-MCM-41(10)	9.25	5.05	2.02	16.32	653	2.95
NiW-MCM-41(10)	11.95	5.37	2.30	19.62	617	2.97

De forma análoga a la segunda serie (aluminio), el efecto de la impregnación en MCM-41 con metales como Ni, Mo y W no presentó un efecto positivo sobre la capacidad de adsorción de carbazol y quinolina. No obstante, para indol se observó un efecto favorable por lo que habrá que estudiar más a fondo este tipo de materiales para optimizar la remoción de indol.

4.3. Capacidad de adsorción por metro cuadrado de sólido

4.3.1. Efecto de la relación Si/Cu

En la Tabla 4.4 se presentan los resultados de las cantidades adsorbidas, expresadas en mg de compuesto nitrogenado por metro cuadrado de adsorbente, para la primer serie de materiales.

Para quinolina se observó que el material Cu-MCM-41(50) tuvo la mayor capacidad de adsorción por unidad de área, esto se traduce en que dicho material poseía mayor densidad de sitios activos por unidad de área que los otros materiales probados en esta serie, seguido por CDX, Cu-MCM-41(25), Cu-MCM-41(100), Cu-MCM-41(300) y la MCM-41. Para indol se tuvo que el comercial CDX mostró mayor capacidad de adsorción por unidad de área seguido por Cu-MCM-41(25), Cu-MCM-41(50), Cu-MCM-41(300), Cu-MCM-41(100) y la MCM-41, mientras que para carbazol el Cu-MCM-41(25) fue el mejor, seguido por el comercial CDX, Cu-MCM-41(50), Cu-MCM-41(100), Cu-MCM-41(300) y MCM-41.

Tabla 4.4: **Efecto de la incorporación de cobre sobre la capacidad de adsorción para compuestos nitrogenados por m² de adsorbente.**

Material	$q_{Quinolina}$ (mg m ⁻²)x100	q_{Indol} (mg m ⁻²)x100	$q_{Carbazol}$ (mg m ⁻²)x100	q_{Total} (mg m ⁻²)x100
CDX	1.81	0.68	0.44	2.93
MCM-41	1.15	0.13	0.21	1.49
Cu-MCM-41(25)	1.76	0.61	0.46	2.83
Cu-MCM-41(50)	1.84	0.40	0.35	2.59
Cu-MCM-41(100)	1.46	0.25	0.35	2.06
Cu-MCM-41(300)	1.29	0.33	0.24	1.86

4.3.2. Influencia de la composición Si/Al

En la Tabla 4.5 se reportan los resultados de las cantidades adsorbidas, expresadas en mg de compuesto nitrogenado por metro cuadrado de adsorbente, para la segunda serie de materiales.

Para la capacidad de adsorción de quinolina, los mejores materiales fueron Al_2O_3 y Al-MCM-41(10), puesto que adsorbieron alrededor de 24 y 12 % más respectivamente que el comercial CDX, seguidos por Al-MCM-41(100), Al-MCM-41(50), Al-MCM-41(25), MCM-41 y Al_2O_3 -MCM-41(100).

Para indol se observó un comportamiento similar, alúmina adsorbió cerca de cuatro veces más que el CDX. En carbazol Al_2O_3 adsorbió 3 veces más que el CDX. Finalmente en capacidad de adsorción de nitrogenados totales Al_2O_3 tuvo la mayor capacidad de adsorción, precedido por Al-MCM-41(10), CDX, Al-MCM-41(100), Al-MCM-41(50), MCM-41A, l-MCM-41(25) y Al_2O_3 -MCM-41(100).

Tabla 4.5: Efecto de la incorporación de aluminio sobre la capacidad de adsorción para compuestos nitrogenados por m^2 de adsorbente.

Material	$q_{\text{Quinolina}}$ (mg m^{-2})x100	q_{Indol} (mg m^{-2})x100	q_{Carbazol} (mg m^{-2})x100	q_{Total} (mg m^{-2})x100
CDX	1.81	0.68	0.44	2.93
MCM-41	1.15	0.13	0.21	1.49
Al-MCM-41(10)	2.03	1.06	0.12	3.21
Al-MCM-41(25)	1.18	0.10	0.00	1.28
Al-MCM-41(50)	1.48	0.09	0.02	1.59
Al-MCM-41(100)	1.95	0.78	0.02	2.75
Al_2O_3 -MCM-41(100)	1.03	0.19	0.06	1.28
Al_2O_3	2.25	2.56	1.45	6.26

4.3.3. Efecto de impregnación para metales de Ni, Mo y W

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados de las cantidades adsorbidas, expresadas en mg de compuesto nitrogenado por metro cuadrado de adsorbente, para la tercer serie de materiales.

Para quinolina se aprecia que el material NiW-MCM-41(10) tuvo la mayor capacidad de adsorción, precedido por el comercial CDX, Ni-MCM-41(10), NiMo-MCM-41(10), W-MCM-41(10), MCM-41 y Mo-MCM-41(10). Para indol NiW-MCM-41(10) la mayor capacidad de adsorción. En carbazol el CDX mostró la mayor capacidad de adsorción, seguido por NiW-MCM-41(10), NiMo-MCM-41(10), Ni-MCM-41(10), MCM-41, Mo-MCM-41(10), y W-MCM-41(10).

Tabla 4.6: Efecto de la impregnación de metales de transición sobre la capacidad de adsorción para compuestos nitrogenados por m^2 de adsorbente.

Material	$q_{\text{Quinolina}}$ (mg m^{-2})x100	q_{Indol} (mg m^{-2})x100	q_{Carbazol} (mg m^{-2})x100	q_{Total} (mg m^{-2})x100
CDX	1.81	0.68	0.44	2.93
MCM-41	1.15	0.13	0.21	1.49
Ni-MCM-41(10)	1.70	0.77	0.30	2.84
Mo-MCM-41(10)	1.14	0.55	0.16	1.85
W-MCM-41(10)	1.21	0.38	0.13	1.72
NiMo-MCM-41(10)	1.42	0.77	0.31	2.50
NiW-MCM-41(10)	1.94	0.87	0.38	3.19

En conclusión, a partir de los valores de capacidad de adsorción obtenidos en ésta sección, se eligieron los materiales MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(100), Cu-MCM-41(300) y el adsorbente comercial CDX, para realizar el estudio cinético en celda de 15 ml para la estimación del tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente, además de la estimación de parametros cinéticos.

4.4. Cinética de adsorción.

Se realizaron mediciones de dinámica de adsorción en una celda de 15 ml para los mejores materiales adsorbentes de acuerdo a la prueba de discriminación desarrollada en las secciones previas, para esto se cargó una mezcla de compuesto nitrogenado (quinolina, indol y carbazol) por separado y en mezcla con un disolvente (hexadecano-tolueno) en una relación adsorbente-disolvente 1:100 en masa. Posteriormente se agregó el material sólido y se empezó a muestrear la suspensión. Las concentraciones de compuesto nitrogenado se calcularon a partir de una calibración previa mediante un análisis por cromatografía de gases. Se separaron los compuestos utilizando una columna capilar HP, previamente utilizada para caracterizar compuestos nitrogenados como indol, carbazol y quinolina. Se trazó la variación del compuesto nitrogenado adsorbido en función del tiempo. Cuando no se presentó variación de esta cantidad se estimó que se alcanzó el equilibrio. No obstante, no se grafican las mediciones en función de la concentración de compuesto nitrogenado en la fase líquida.

A partir de las mediciones de compuesto nitrogenado adsorbido en función del tiempo, como se describió en el capítulo anterior, se calcularon los parámetros cinéticos para las condiciones empleadas.

4.4.1. Un componente (quinolina, indol o carbazol).

En las Figuras 4.1-4.5 se presenta la evolución para la cantidad de compuesto nitrogenado adsorbido en función del tiempo de permanencia en la celda para cada componente realizado individualmente.

En las Tablas 4.7-4.11 se reportan los valores para las constantes de adsorción, desorción, equilibrio y capacidades de adsorción obtenidas de la simulación del código en Fortran para cada adsorbente y compuesto nitrogenado por separado.

Desempeño de adsorbente comercial CDX para un componente.

En la Figura 4.1 se observa que para la adsorción de quinolina sobre el material comercial CDX la cantidad adsorbida experimental (puntos) se incrementa linealmente con respecto al tiempo, después ésta aumenta menos rápidamente y finalmente alcanza un valor (en la meseta), que corresponde al estado donde existe equilibrio entre adsorción y desorción. A partir de este valor, se consideró la capacidad de adsorción de cada material. Para indol y carbazol se observa que tarda en alcanzar el equilibrio alrededor de 90 min. con un incremento lineal lento y la afinidad de adsorberse en el material comercial CDX no es tan grande como ocurre con quinolina. Asimismo, se muestran los resultados del ajuste teórico (línea) considerando un modelo tipo Langmuir, el cual fue desarrollado en el Capítulo 2 de este trabajo. Es notorio un ajuste razonablemente bueno entre la predicción teórica (simulación) y el experimento para los tres componentes.

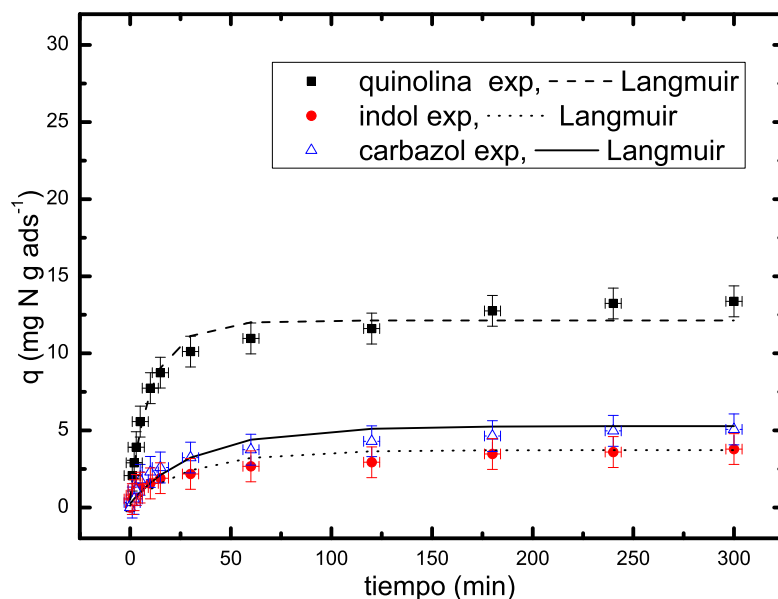


Figura 4.1: cinética de adsorción para compuestos nitrogenados por separado sobre adsorbente comercial CDX.

Ahora bien, la Tabla 4.7 presenta los parámetros cinéticos estimados por el simulador, de los cuales podemos corroborar en la primer columna correspondiente a los valores para constante de adsorción para cada componente, que existió una mayor afinidad entre la molécula de quinolina y el sólido a adsorberse, hasta 3 veces más que indol y carbazol, lo cual coincidió con la capacidad de adsorción del material evaluado. Con respecto a la constante de desorción, se apreció que para carbazol fue dos ordenes de magnitud menor que para quinolina e indol en este caso. La constante de equilibrio para carbazol fue de prácticamente 1, lo que se atribuye físicamente en que la cantidad adsorbida es similar a la que se desorbe, haciendo a este sólido no apto para la retención de este compuesto nitrogenado. Para quinolina e indol se notó que la adsorción fue mucho menor que la desorción. Finalmente se compararon los valores para capacidad de adsorción al equilibrio experimental y teórica (q_{exp} y q_{tk} respectivamente), cuyos valores fueron similares.

Tabla 4.7: **Constantes de adsorción, desorción, equilibrio y capacidad de adsorción experimental y teórica en material comercial CDX. (Componentes nitrogenados por separado)**

Compuesto	k_a (g kg ⁻¹ min ⁻¹)	k_d (g kg ⁻¹ min ⁻¹)	K	q_{exp} (mg N g ⁻¹)	q_{tk} (mg N g ⁻¹)
quinolina	3.04x10 ⁻³	8.49x10 ⁻²	3.58x10 ⁻²	13.40	12.63
indol	1.12x10 ⁻³	1.43x10 ⁻²	7.79x10 ⁻²	3.77	3.59
carbazol	1.16x10 ⁻³	9.06x10 ⁻⁴	1.16	5.05	5.03

Desempeño de adsorbente MCM-41 para un componente.

En la Figura 4.2 se aprecia que en adsorción de quinolina sobre el material sintetizado MCM-41 la cantidad adsorbida experimental se incrementa linealmente con respecto al tiempo hasta cerca de los 60 min. para posteriormente llegar al equilibrio. Para indol y carbazol se observa un comportamiento similar al visto en quinolina. Los resultados de la simulación arrojaron una tendencia similar a la experimental.

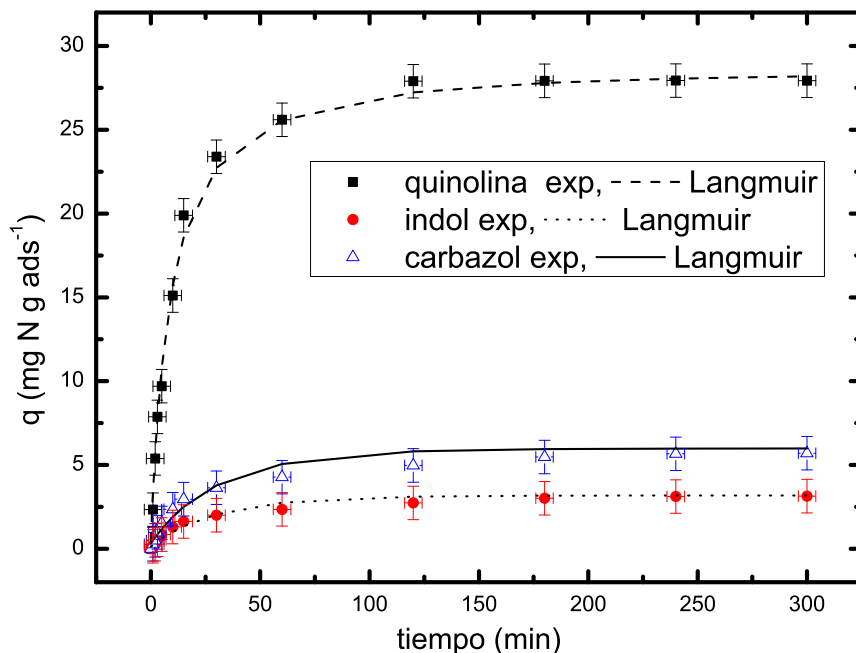


Figura 4.2: cinética de adsorción para compuestos nitrogenados por separado sobre adsorbente sintetizado MCM-41.

En la Tabla 4.8 se reportan los parámetros cinéticos estimados por el código en Fortran, en la primer columna vemos que las constantes de adsorción para los tres compuestos nitrogenados tuvieron el mismo orden de magnitud, siendo para quinolina mayor. En desorción se observó para quinolina y carbazol que prácticamente sólo existió adsorción, lo cual es bueno desde el punto de vista de capacidad de adsorción pero de cuestionar en cuanto a regeneración del material se refiere, puesto que no es recomendable que el adsorbente retenga con tal fuerza, y que no desorba posteriormente a las moléculas para la regeneración del sólido. Los valores de capacidad de adsorción al equilibrio experimental y teórica fueron prácticamente iguales.

Tabla 4.8: Constantes de adsorción, desorción, equilibrio y capacidad de adsorción experimental y teórica en sólido MCM-41.(Compuestos nitrogenados por separado)

Compuesto	k_a (g kg ⁻¹ min ⁻¹)	k_d (g kg ⁻¹ min ⁻¹)	K	q_{exp} (mg N g ⁻¹)	q_{tk} (mg N g ⁻¹)
quinolina	3.87x10 ⁻³	$k_a \gg k_d$	∞	27.90	27.72
indol	1.12x10 ⁻³	8.68x10 ⁻³	1.29x10 ⁻¹	3.14	3.05
carbazol	1.13x10 ⁻³	$k_a \gg k_d$	∞	5.67	5.67

Desempeño de adsorbente Al-MCM-41(10) para un componente.

En la Figura 4.3 se exhibe la dinámica para adsorción de quinolina, carbazol e indol por separado sobre el material sintetizado Al-MCM-41(10), la cantidad adsorbida experimental incrementó linealmente con respecto al tiempo hasta cerca de los 60 min. para posteriormente llegar al equilibrio. Para indol y carbazol se observó un comportamiento similar al visto en quinolina. Los resultados de la simulación dieron una tendencia similar a la experimental

En la Tabla 4.9 se dan los parámetros cinéticos estimados por el código en Fortran, en la primer columna notamos que las constantes de adsorción para los tres compuestos nitrogenados mostraron el mismo orden de magnitud, la quinolina mostró el valor más alto. En desorción se tuvo que para quinolina sólo hubo adsorción. Los valores para capacidad de adsorción al equilibrio teórica y experimental fueron prácticamente iguales para quinolina y carbazol, para indol existió una pequeña diferencia del orden de 1 mg.

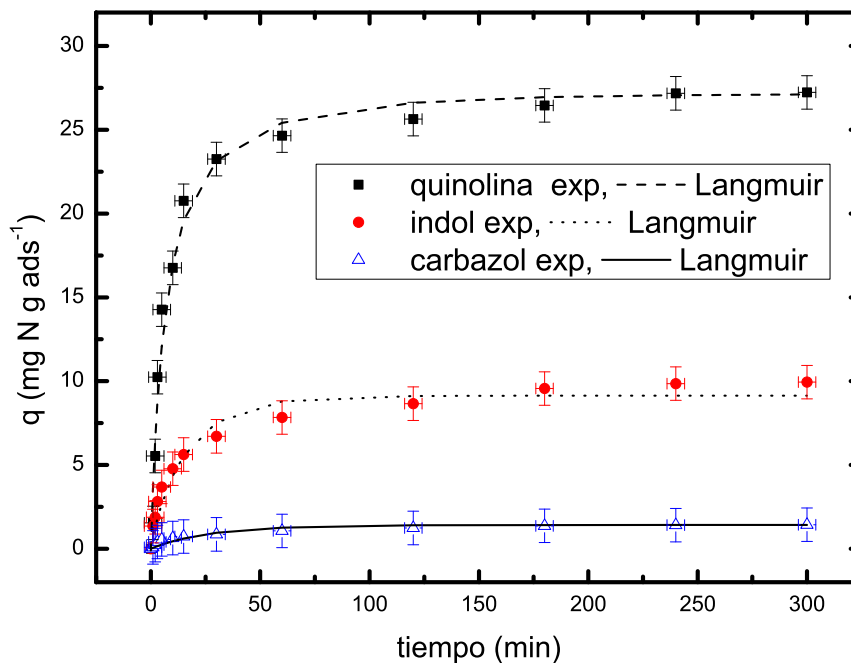


Figura 4.3: cinética de adsorción para compuestos nitrogenados por separado sobre adsorbente sintetizado Al-MCM-41(10).

Tabla 4.9: Constantes de adsorción, desorción, equilibrio, capacidad de adsorción experimental y teórica en Al-MCM-41(10). (Compuestos nitrogenados por separado)

Compuesto	k_a ($\text{g kg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	k_d ($\text{g kg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	K	q_{exp} (mg N g^{-1})	q_{tk} (mg N g^{-1})
quinolina	5.19×10^{-3}	$k_a \gg k_d$	∞	27.26	27.22
indol	2.00×10^{-3}	4.84×10^{-2}	1.29×10^{-1}	9.94	8.92
carbazol	1.25×10^{-3}	3.62×10^{-3}	3.43×10^{-1}	1.43	1.41

Desempeño de adsorbente Al-MCM-41(100) para un componente.

En la Figura 4.4 se muestra la cinética de adsorción para quinolina, carbazol e indol por separado sobre el material sintetizado Al-MCM-41(100), la cantidad adsorbida experimental se incrementó linealmente con respecto al tiempo hasta cerca de los 60 min. para posteriormente llegar al equilibrio en los tres compuestos. Los resultados de la simulación mostraron una tendencia similar a la experimental.

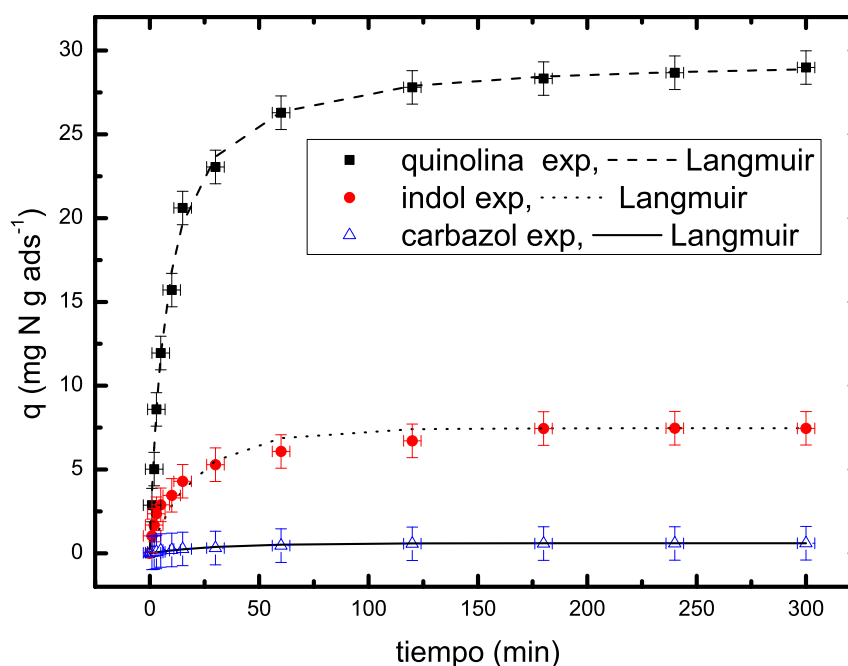


Figura 4.4: cinética de adsorción para compuestos nitrogenados por separado sobre adsorbente sintetizado Al-MCM-41(100).

En la Tabla 4.10 se reportan los parámetros cinéticos estimados por el simulador, en la primer columna vemos que las constantes de adsorción para los tres compuestos nitrogenados poseen el mismo orden de magnitud, siendo mayor para quinolina.

Tabla 4.10: Constantes de adsorción, desorción, equilibrio y capacidad de adsorción experimental y teórica en Al-MCM-41(100). (Compuestos nitrogenados por separado)

Compuesto	k_a (g kg ⁻¹ min ⁻¹)	k_d (g kg ⁻¹ min ⁻¹)	K	q_{exp} (mg N g ⁻¹)	q_{tk} (mg N g ⁻¹)
quinolina	4.38x10 ⁻³	$k_a \gg k_d$	∞	27.26	28.63
indol	1.68x10 ⁻³	4.30x10 ⁻⁴	3.91	7.47	7.46
carbazol	1.12x10 ⁻³	$k_a \gg k_d$	∞	0.59	0.59

Desempeño de adsorbente Cu-MCM-41(300) para un componente.

En la Figura 4.5 se muestra la dinámica de adsorción para carbazol, quinolina e indol por separado sobre el material sintetizado Cu-MCM-41(300), la cantidad adsorbida experimental aumentó linealmente con respecto al tiempo hasta cerca de los 120 min. para posteriormente llegar al equilibrio en los tres compuestos. Los resultados de la simulación predijeron una tendencia similar a la experimental

En la Tabla 4.11 se reportan los parámetros cinéticos estimados por el código de Fortran, en la primer columna notamos que las constantes de adsorción para las tres moléculas nitrogenadas tuvieron el mismo orden de magnitud, siendo mayor para quinolina. En desorción se observó que para quinolina sólo existió adsorción, para indol la adsorción fue cerca de dos veces la desorción y en carbazol la adsorción y desorción fueron similares. Los valores en capacidad de adsorción al equilibrio experimental y teórica fueron prácticamente iguales para los tres compuestos.

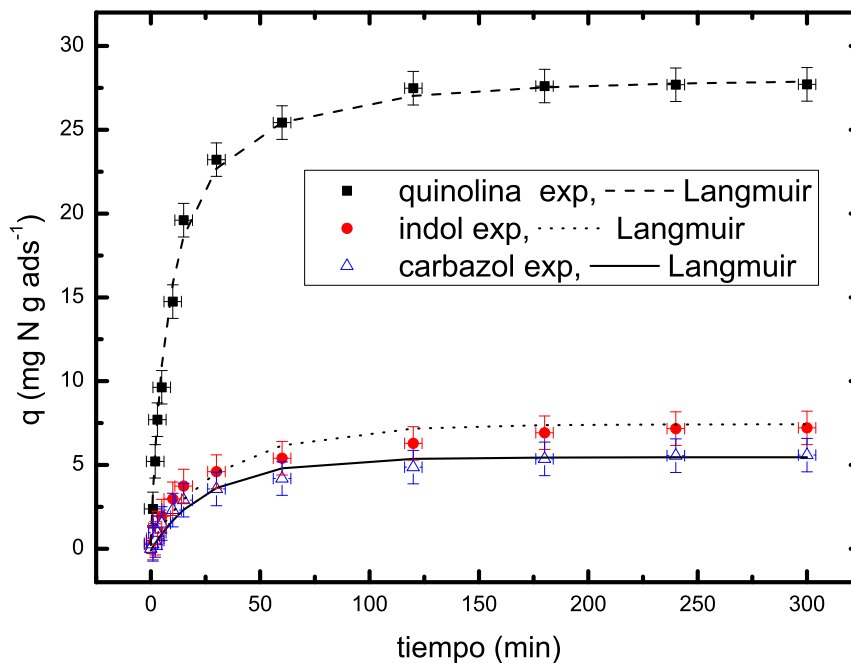


Figura 4.5: cinética de adsorción para compuestos nitrogenados por separado sobre adsorbente sintetizado Cu-MCM-41(300).

Tabla 4.11: Constantes de adsorción, desorción, equilibrio, capacidad de adsorción experimental y teórica en Cu-MCM-41(300). (Compuestos nitrogenados por separado)

Compuesto	k_a ($\text{g kg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	k_d ($\text{g kg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	K	q_{exp} (mg N g^{-1})	q_{tk} (mg N g^{-1})
quinolina	4.04×10^{-3}	$k_a \gg k_d$	∞	27.69	27.55
indol	1.11×10^{-3}	6.51×10^{-4}	1.71	7.23	7.21
carbazol	1.33×10^{-3}	1.35×10^{-3}	0.99	5.59	5.56

4.4.2. Multicomponente (quinolina-indol-carbazol).

En las Figuras 4.6-4.9 se presenta la evolución de la cantidad de compuesto nitrogenado adsorbido en función del tiempo de permanencia en la celda para cada componente realizado en mezcla.

En los Cuadros 4.12-4.15 se reportan los valores de las constantes de adsorción, desorción, equilibrio y capacidades de adsorción obtenidas de la simulación del código en Fortran para cada adsorbente y compuesto nitrogenado en mezcla.

Adsorbente comercial CDX para multicomponente.

En la Figura 4.6 se observa que para adsorción de quinolina sobre el material comercial CDX la cantidad adsorbida experimental (puntos) se incrementó linealmente con respecto al tiempo, después ésta aumentó menos rápidamente y finalmente alcanzó un valor (en la meseta), que corresponde al estado donde existe equilibrio entre adsorción y desorción.

A partir de este valor, se consideró la capacidad de adsorción de cada material. Para indol y carbazol se observó que tarda en alcanzar el equilibrio alrededor de 120 min. con un incremento lineal lento y la afinidad de adsorberse en el material comercial CDX no fue tan grande como ocurrió con quinolina. Asimismo, se muestran los resultados del ajuste teórico (línea) considerando un modelo tipo Langmuir.

En la Tabla 4.12 se reportan los parámetros cinéticos estimados por el código en Fortran, en la primer columna vemos que las constantes de adsorción para indol y carbazol el mismo orden de magnitud, pero para quinolina se observó la constante mayor, lo cual corroboró porque se adsorbió más dicho compuesto. En desorción se notó un caso contrario, para indol y carbazol se favoreció la desorción, mientras que para indol no.

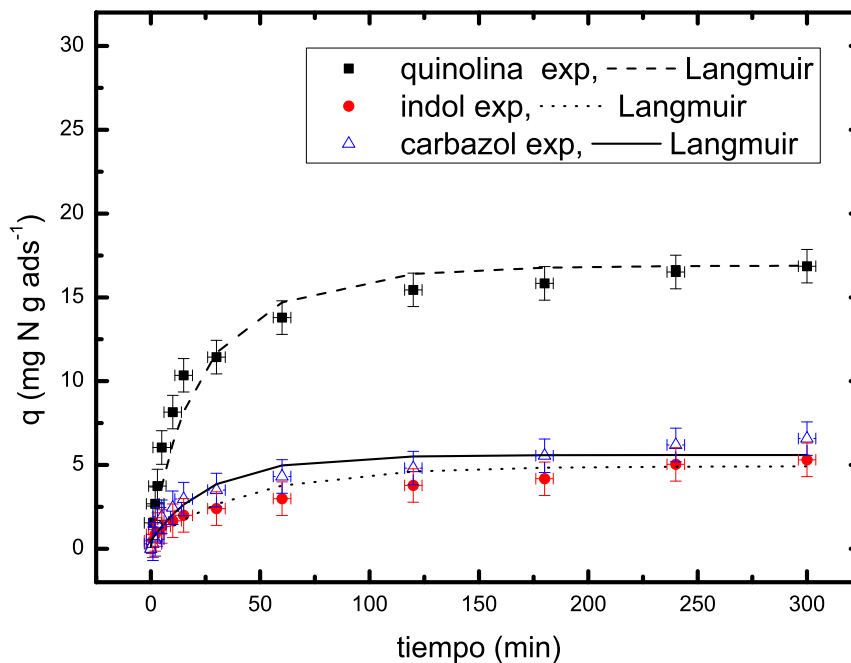


Figura 4.6: cinética de adsorción para compuestos nitrogenados en mezcla con adsorbente comercial CDX.

Tabla 4.12: Constantes de adsorción, desorción, equilibrio, capacidad de adsorción experimental y teórica en CDX. (multicomponente)

Compuesto	k_a ($\text{g kg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	k_d ($\text{g kg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	K	q_{exp} (mg N g^{-1})	q_{tk} (mg N g^{-1})
quinolina	1.72×10^{-3}	8.03×10^{-4}	2.14	16.86	16.79
indol	6.92×10^{-4}	2.98×10^{-2}	2.32×10^{-2}	5.32	4.55
carbazol	9.28×10^{-4}	8.46×10^{-2}	1.10×10^{-2}	6.05	5.15

Material MCM-41 para multicomponente.

En la Figura 4.7 se puede ver que para la adsorción de quinolina sobre el material sintetizado MCM-41 la cantidad adsorbida experimental incrementó linealmente con respecto al tiempo hasta cerca de los 120 min. para posteriormente llegar al equilibrio. Para indol y carbazol se observó un comportamiento similar al visto en quinolina. Los resultados de la simulación mostraron una tendencia similar a la experimental.

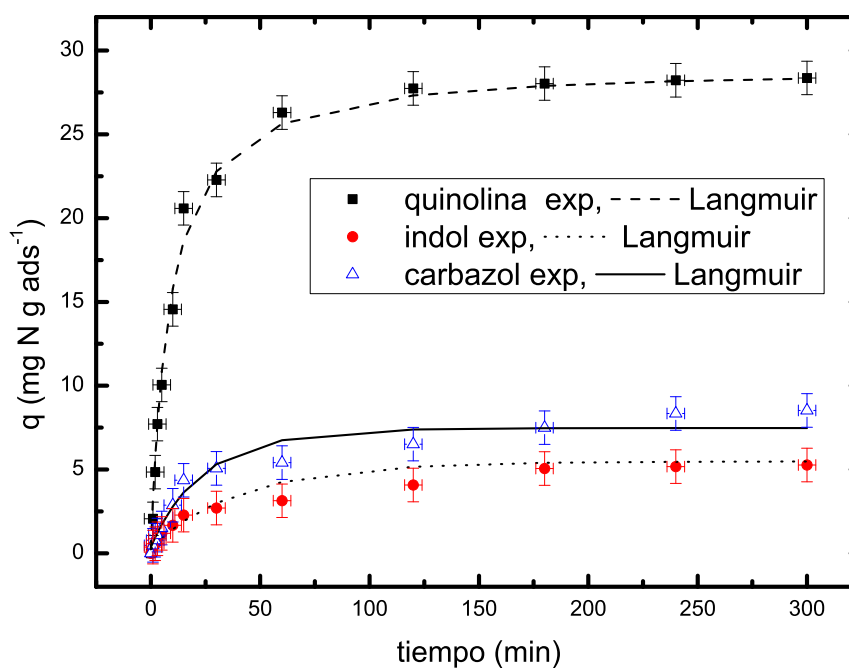


Figura 4.7: cinética de adsorción para compuestos nitrogenados en mezcla con adsorbente sintetizado MCM-41.

En la Tabla 4.13 se reportan los parámetros cinéticos estimados por el código en Fortran, en la primer columna vemos que las constantes de adsorción para quinolina y carbazol tuvieron el mismo orden de magnitud, con mayor valor para quinolina y para indol un orden de magnitud menor que carbazol y quinolina. En desorción se observó que para quinolina fue poco significativa por lo que prácticamente sólo existió adsorción. Los valores de capacidad de adsorción al equilibrio experimental y teórica fueron prácticamente iguales.

Tabla 4.13: **Constantes de adsorción, desorción, equilibrio, capacidad de adsorción experimental y teórica en MCM-41. (Multicomponente)**

Compuesto	k_a (g kg ⁻¹ min ⁻¹)	k_d (g kg ⁻¹ min ⁻¹)	K	q_{exp} (mg N g ⁻¹)	q_{tk} (mg N g ⁻¹)
quinolina	3.92x10 ⁻³	$k_a \gg k_d$	∞	28.35	28.09
indol	8.73x10 ⁻⁴	1.75x10 ⁻³	4.98x10 ⁻¹	5.29	5.23
carbazol	1.21x10 ⁻³	5.40x10 ⁻²	2.24x10 ⁻²	8.5	7.11

Sólido Al-MCM-41(10) para multicomponente.

En la Figura 4.8 se exhibe la dinámica de adsorción de quinolina, indol y carbazol en mezcla sobre el material sintetizado Al-MCM-41(10), la cantidad adsorbida experimental incrementó linealmente con respecto al tiempo hasta cerca de los 60 min. para posteriormente llegar al equilibrio.

En el Cuadro 4.14 se dan los parámetros cinéticos estimados por el código en Fortran, en la primer columna notamos que las constantes de adsorción para las tres moléculas nitrogenadas presentaron el mismo orden de magnitud, siendo mayor el valor para quinolina, seguido de indol. En desorción se tuvo que para quinolina sólo existió adsorción. Los valores de capacidad de adsorción al equilibrio experimental y teórica fueron prácticamente iguales para quinolina. Para indol y carbazol existe una pequeña diferencia.

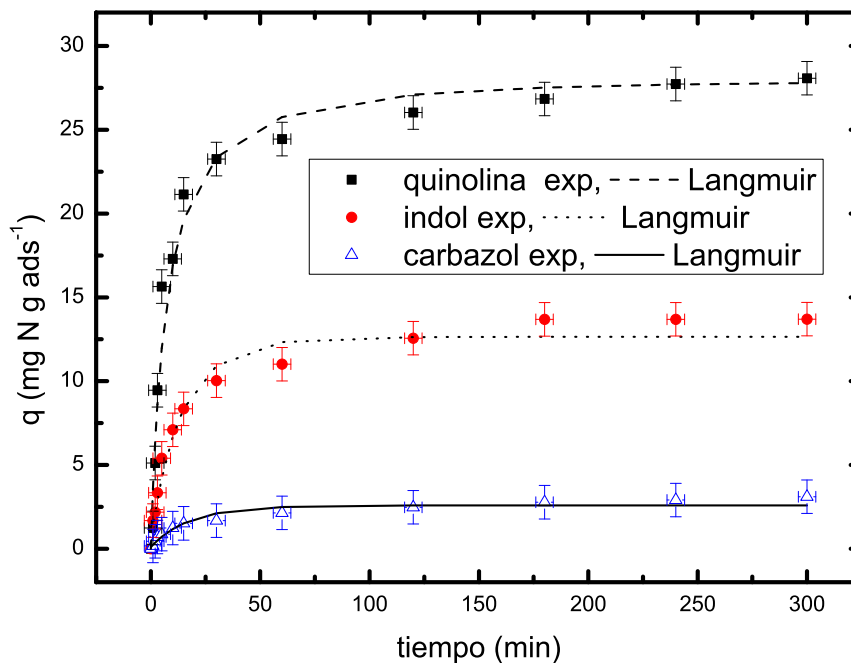


Figura 4.8: cinética de adsorción para compuestos nitrogenados en mezcla con adsorbente sintetizado Al-MCM-41(10).

Tabla 4.14: Constantes de adsorción, desorción, equilibrio, capacidad de adsorción experimental y teórica en Al-MCM-41(10).(multicomponente)

Compuesto	k_a ($\text{g kg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	k_d ($\text{g kg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	K	q_{exp} (mg N g^{-1})	q_{tk} (mg N g^{-1})
quinolina	4.89×10^{-3}	$k_a \gg k_d$	∞	27.88	27.79
indol	2.14×10^{-3}	1.00×10^{-1}	2.14×10^{-2}	15.66	12.38
carbazol	1.54×10^{-3}	1.00×10^{-1}	1.54×10^{-2}	3.08	2.49

Adsorbente Al-MCM-41(100) para multicomponente.

En la Figura 4.9 se muestra la cinética de adsorción de quinolina, carbazol e indol en mezcla sobre el material sintetizado Al-MCM-41(100), la cantidad adsorbida experimental incrementó linealmente con respecto al tiempo hasta cerca de los 60 min. para posteriormente llegar al equilibrio en los tres compuestos.

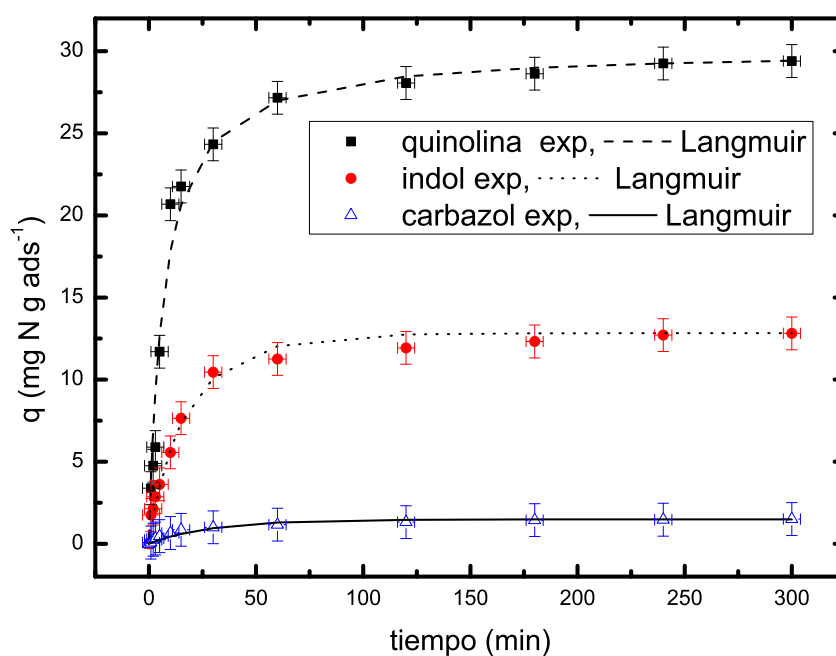


Figura 4.9: cinética de adsorción para compuestos nitrogenados en mezcla con adsorbente sintetizado Al-MCM-41(100).

En la Tabla 4.15 se reportan los parámetros cinéticos estimados por el simulador, en la primer columna apreciamos que las constantes de adsorción para los tres componentes nitrogenados tuvieron el mismo orden de magnitud, siendo mayor el valor para quinolina. En desorción se observó que para quinolina sólo hubo adsorción y para indol fue cerca de 5 veces más grande la adsorción que la desorción, mientras que para carbazol sólo 2.

Los valores de capacidad de adsorción al equilibrio experimental y teórica fueron prácticamente iguales para los tres compuestos.

Tabla 4.15: **Constantes de adsorción, desorción, equilibrio y capacidad de adsorción experimental y teórica en Al-MCM-41(100).(multicomponente)**

Compuesto	k_a (g kg ⁻¹ min ⁻¹)	k_d (g kg ⁻¹ min ⁻¹)	K	q_{exp} (mg N g ⁻¹)	q_{tk} (mg N g ⁻¹)
quinolina	4.78x10 ⁻³	$k_a \gg k_d$	∞	29.60	29.10
indol	2.2x10 ⁻³	4.56x10 ⁻⁴	4.84	12.84	12.82
carbazol	1.15x10 ⁻³	5.27x10 ⁻⁴	2.18	1.49	1.49

4.5. Correlaciones entre capacidad de adsorción y propiedades físico-químicas de materiales.

Con el fin de encontrar posibles correlaciones que expliquen las diferencias en capacidad de adsorción medidas, se presentan algunas en esta sección. Se esperaría que este análisis indique futuras estrategias para la mejora de los materiales estudiados. Otras correlaciones encontradas se muestran en *Apéndice C*.

4.5.1. q vs. área superficial BET

En la Figura 4.10 se presenta la capacidad de adsorción por unidad de masa vs. área superficial BET para cada componente. Para quinolina e indol se observa que para el intervalo $950 - 1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ se tiene la mayor capacidad de adsorción por unidad de masa, mientras que en carbazol no existe una zona preferencial, debido a que prácticamente se adsorbe la misma cantidad indistintamente del área superficial. Finalmente en nitrogenados totales, se aprecia que la capacidad máxima de adsorción se encuentra entre $950 - 1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Los materiales que mostraron la mayor capacidad de adsorción fueron Al-MCM-41(10) y Al-MCM-41(100) con S_{BET} de 989 y $1177 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ respectivamente, se puede concluir que dichos materiales fueron los que tuvieron el mayor número de sitios activos por unidad de masa.

Por otro lado, las tendencias trazadas en la Figura 4.10 mostraron para quinolina que conforme incrementó el valor de área superficial la capacidad de adsorción también lo hizo. Para carbazol e indol se notó un comportamiento opuesto al visto en quinolina, debido a que la capacidad de adsorción disminuyó al aumentar el valor de área superficial.

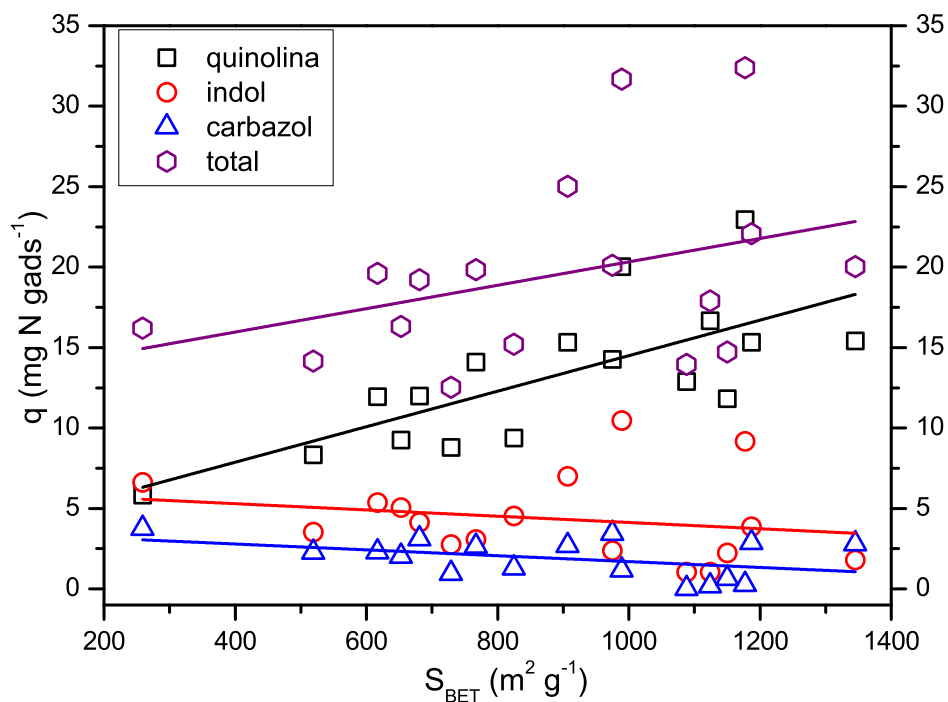


Figura 4.10: Área superficial BET vs. Capacidad de adsorción por unidad de masa.

4.5.2. q vs. diámetro de poro promedio DFT

En la Figura 4.11 se muestran los resultados encontrados entre capacidad de adsorción por unidad de masa vs. diámetro de poro promedio estimado por el método DFT. Para quinolina, carbazol e indol se observó que los materiales con mayor tamaño de poro, el sólido comercial CDX y alúmina de referencia, no fueron capaces de llevar a cabo la remoción de estas moléculas como los materiales sintetizados y evaluados en esta investigación. Lo anterior sugiere que el tamaño de poro para los sólidos evaluados no son un factor determinante para la adsorción de compuestos nitrogenados.

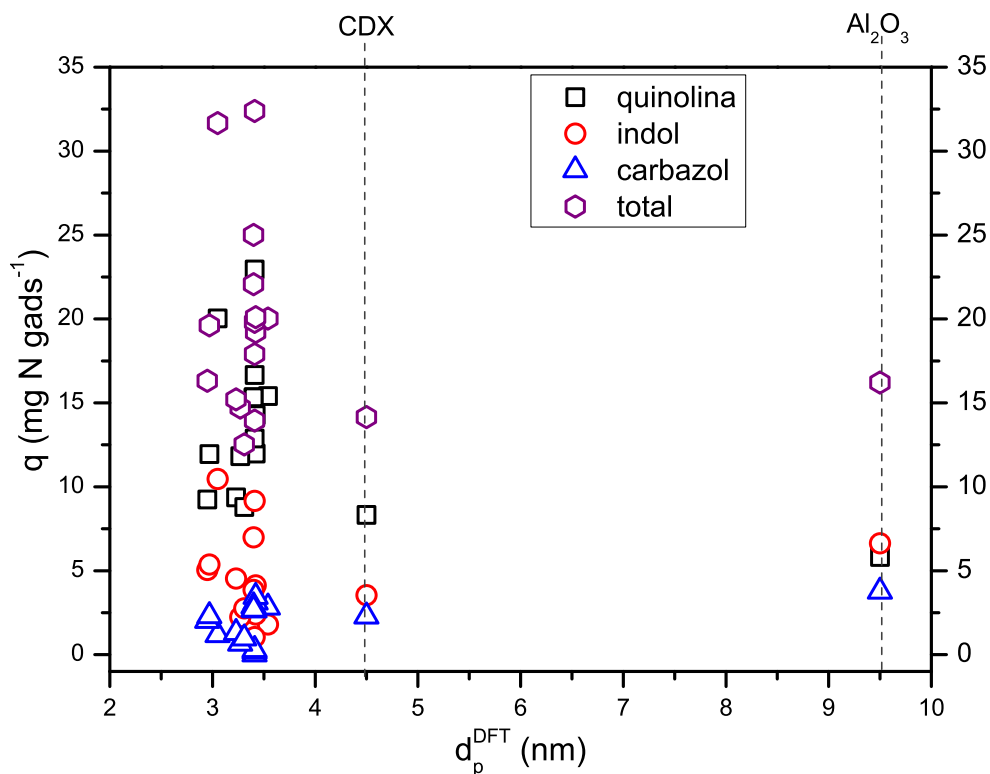


Figura 4.11: Diámetro de poro promedio (DFT) vs. Capacidad de adsorción por unidad de masa.

4.5.3. q vs. porcentaje de OH^-

En la Figura 4.12 se exhiben los datos encontrados entre capacidad de adsorción por unidad de masa vs. porcentaje de grupos hidroxilos presentes en los materiales sintetizados. Para quinolina e indol se observó un crecimiento en selectividad conforme incrementó la concentración de grupos OH^- en la superficie del adsorbente. Se presume que un material adsorbente prometedor para la remoción de moléculas como quinolina e indol será aquel que posea al menos 40 por ciento de grupos OH^- . Para carbazol no se presentó tendencia alguna.

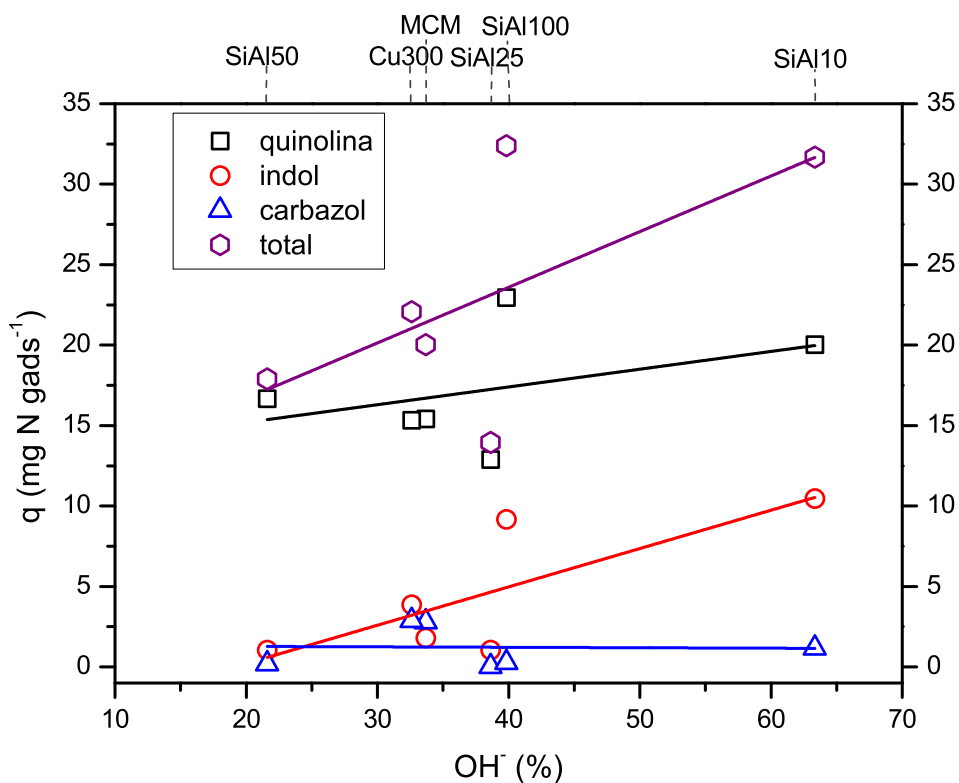


Figura 4.12: Porcentaje de grupos hidroxilo vs. Capacidad de adsorción por unidad de masa.

4.5.4. q vs. sitios ácidos tipo Lewis

En la Figura 4.13 se presentan los valores entre capacidad de adsorción por unidad de masa vs. concentración de sitios ácidos tipo Lewis presentes en los materiales sintetizados con aluminio. Para indol y quinolina se observó una tendencia que describió un decaimiento en capacidad de adsorción conforme incrementó la concentración de sitios ácidos tipo Lewis en la superficie del adsorbente. Lo que sugiere para compuestos como son quinolina e indol tener concentraciones bajas en sitios ácidos tipo Lewis. Para carbazol no se observó tendencia alguna.

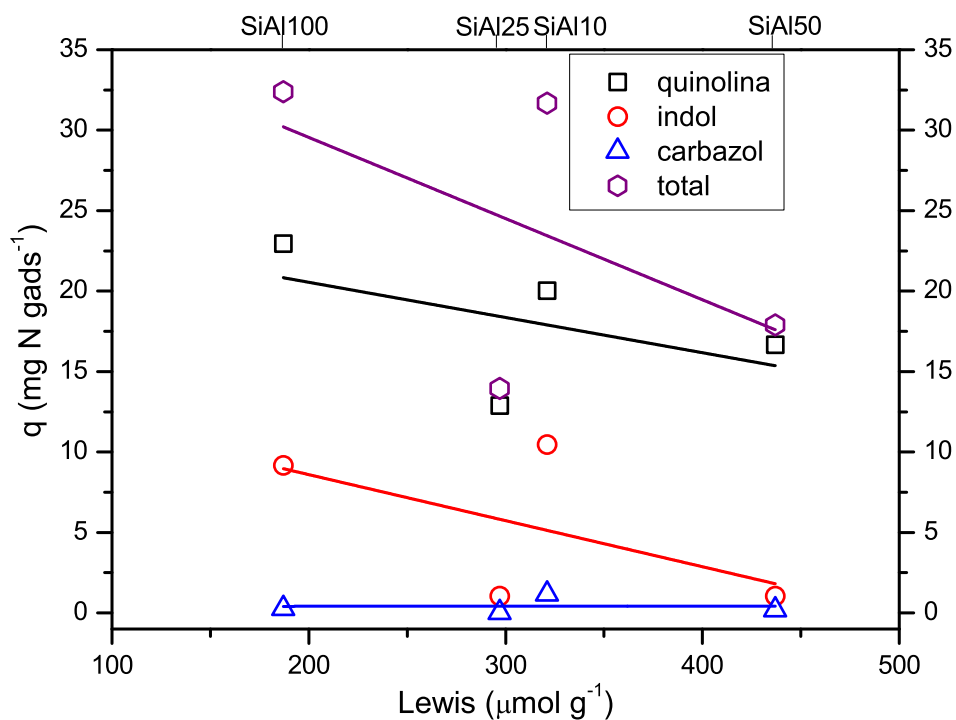


Figura 4.13: Acidez tipo Lewis vs. Capacidad de adsorción por unidad de masa.

4.5.5. q vs. sitios ácidos tipo Brönsted

En la Figura 4.14 se muestran los datos entre capacidad de adsorción por unidad de masa vs. concentración de sitios ácidos tipo Brönsted presentes en los materiales sintetizados con aluminio. Para quinolina se observó una ligera tendencia que describió un decaimiento en capacidad de adsorción conforme incrementó la concentración de sitios ácidos tipo Brönsted. Para carbazol e indol se notó una débil tendencia que describió un aumento en capacidad de adsorción conforme incrementó la concentración de sitios ácidos tipo Brönsted.

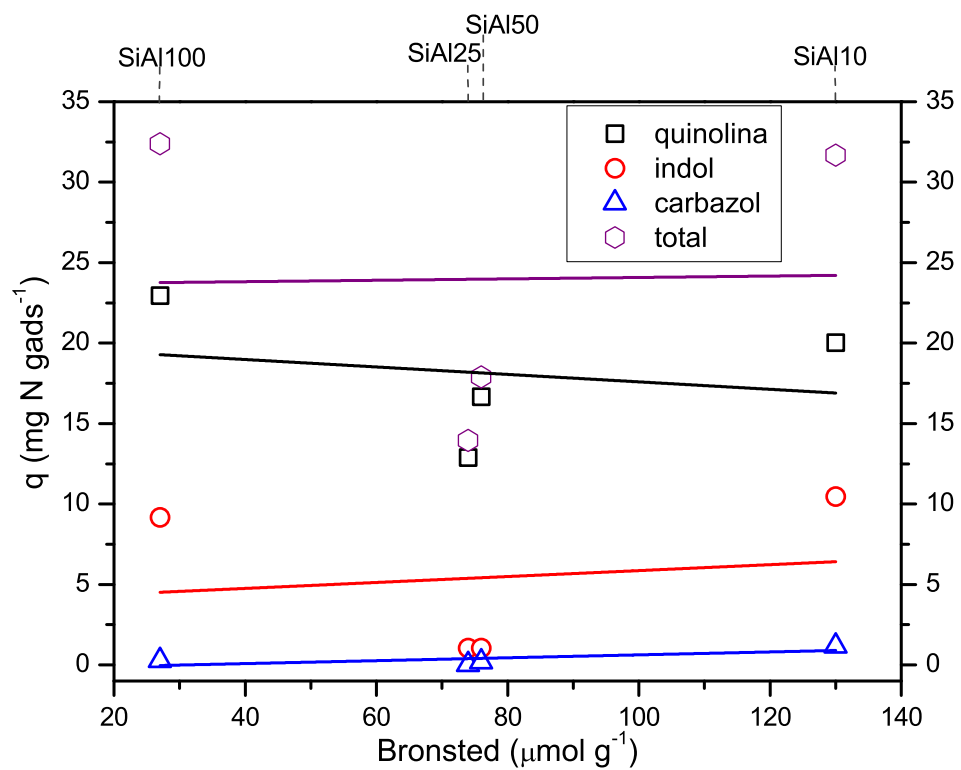


Figura 4.14: Acidez tipo Brønsted vs. Capacidad de adsorción por unidad de masa.

5

**Resumen de Resultados, Conclusiones y
Perspectivas**

Resumen de Resultados

“La ciencia se compone de errores, que a su vez, son los pasos hacia la verdad”

JULIO VERNE

En esta investigación se estudió la capacidad de adsorción de componentes nitrogenados básicos y no básicos en materiales mesoporosos tipo MCM-41 y sus modificaciones con cobre, aluminio, níquel, molibdeno y wolframio.

Para los materiales con cobre, el mejor material con respecto al comercial fue Cu-MCM-41(300), para quinolina mostró una capacidad de adsorción de dos veces la capacidad de adsorción del comercial, para carbazol e indol este material igualó la capacidad de adsorción y finalmente en nitrogenados totales, el Cu-MCM-41(300) adsorbió 56% más que el comercial. Ahora bien, los parámetros cinéticos estimados para este caso, mostraron que para quinolina el proceso dominante es la adsorción de acuerdo a la constante de adsorción, para indol la relación entre las constantes de adsorción-desorción fue sólo de 1.71, corroborando el porque este material adsorbe menos indol que quinolina. Con respecto a carbazol se tiene que la constante de adsorción y desorción son similares por lo que hace a este sólido modificable para adsorber más carbazol.

De los materiales con aluminio, se obtuvieron dos materiales adsorbentes prometedores Al-MCM-41(10) y Al-MCM-41(100), para quinolia adsorbieron alrededor de 3 veces más que el comercial, para indol se observó un notable efecto favorable debido a la incorporación de aluminio en el material MCM-41, puesto que el sólido incremento la capacidad de adsorción 5 veces más.

Para carbazol no se presentó un efecto positivo, basta con la pura MCM-41 sin ninguna modificación. De acuerdo a las constantes cinéticas obtenidas a través del código evaluado en Fortran, notamos que como en el caso anterior la quinolina posee una afinidad por adsorberse en los sitios activos del sólido sintetizado, para indol se tiene que la adsorción es 4 veces mayor que la desorción y para carbazol se advierte que la constante de adsorción domina.

Finalmente para los materiales impregnados con metales de transición, los mejores materiales fueron los impregnados con níquel, para quinolina se observó una capacidad de adsorción con Ni-MCM-41(10) de hasta dos veces más que el comercial, para indol NiMo-MCM-41(10) y NiW-MCM-41(10) presentaron hasta 50% más en capacidad de adsorción con respecto al comercial.

Conclusiones

“La ciencia es la progresiva aproximación del hombre al mundo real”

MAX PLANCK

- La diferencia en la naturaleza de las moléculas nitrogenadas complica que un tipo de adsorbente las remueva de tal forma que el proceso de HDS se vea notablemente mejorado.
- No existe evidencia que haya relación alguna entre capacidad de adsorción y diámetro de poro promedio.
- La capacidad de adsorción para quinolina e indol se ve favorecida en la medida en que se incrementa el porcentaje de grupos hidroxilo en el sólido.
- La concentración de sitios ácidos tipo Lewis juega un rol importante en la capacidad de adsorción para indol y quinolina, debido a que un material con baja concentración en sitios Lewis atraparé más quinolina e indol que uno con alto contenido.
- Se determinaron las cinéticas de adsorción de quinolina, indol y carbazol sobre adsorbentes en base a silicoaluminatos.
- Los resultados experimentales se ajustaron a la ecuación de Langmuir obteniendo los parámetros característicos del modelo.

- El sólido modificado con cobre mostro un efecto favorable sobre adsorción de indol, esto sugiere la posible interacción entre el átomo de cobre y la molécula de indol.
- Materiales sintetizados en esta investigación superan al adsorbente comercial Selexsorb-CDX (γ -alúmina-zeolita).

Perspectivas

“Si eres bueno anticipándote al pensamiento humano, nada se deja al azar”

JOHN KRAMER

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se propone la continuación de la investigación a través de las siguientes líneas:

- Reforzar la capacidad de adsorción de carbazol para sólidos de tipo MCM modificados por Cu o Ni.
- Aplicar el modelo planteado para la adsorción de otros contaminantes que, típicamente, se encuentran en los gasóleos (N y S).
- Proponer un modelo matemático que describa de forma adecuada el proceso de adsorción en un pellet y un lecho empacado.
- Regenerar los adsorbentes empleados mediante un tratamiento físico o químico.

Bibliografía

- M. Alkan, O. Demirbas, S. Celikcapa, y M. Dogan. Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite. *J. Hazard. Mater.*, 116:135, 2004.
- M. Almarri, X Ma, y C.S. Song. Selective adsorption for removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams over carbon and alumina based adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48:951–960, 2009.
- J.S. Beck, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, y J.C. Vartuli. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by liquid crystal templating mechanism. *Nature*, 359:710, 1991.
- J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D Schmitt, C.T-W. Chu, D.H Olson, E.W. Sheppard S.B. McCullen, J.B. Higgins, y J.L. Schlenker. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:10834, 1994.
- Q. Cai, W.Y. Lin, F.S. Xiao, W.Q. Pang, X.H. Chen, y B.S. Zou. *Microporous Mesoporous Mater.* (1999) 1-15.
- Y. Cesteros y G.L. Haller. Several factor affecting Al-MCM-41 synthesis. *Microporous and mesoporous materials*, 43:171, 2001.
- B. Chakraborty y B. Viswanathan. Surface acidity of MCM-41 by in situ IR studies of pyridine adsorption. *Catalysis Today*, 49(1):253–260, 1999.

- Wei-Dong Chen, Xiao-Yan Dong, y Yan Sun. Analysis of diffusion models for protein adsorption to porous anion-exchange adsorbent. *Journal of Chromatography A*, 962:29–40, 2002.
- K.H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, J.W. Ryu, y W. Min. Impact of removal extent of nitrogen species in gas oil on its HDS performance: an efficient approach to its ultra deep desulfurization. *Appl. Catal*, 50:9, 2004.
- U. Ciesla y F. Schüth. *Microporous Mesoporous Mater.* (1999) 131-149.
- A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, y F. Sánchez. Preparation and properties of Ti-containing MCM-41 in weitkamp, j., karge, h.g., pfeifer, h. and holderich, w. (eds.) zeolite and related microporous materials: State of the art. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84:69, 1994.
- R. Cowan, M. Hoglin, H. Reinink, J. Jsebaert, y D. Chadwick. Influence of ammonia on thiophene HDS at high pressures over noble metal catalysts for deep HDS applications. *Catal. Today*, 45:381, 1998.
- John Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, 2a ed., 1980.
- M.M. Dubinin. Characterisation of porous solids. *Zhur Phys. Chem.*, 34, 1960.
- S. Eijsbouts, V.H.J. Debeer, y R. Prins. Hydrodenitrogenation of quinoline over carbon supported transition metal sulfides. *J. Catal*, 127:619, 1991.
- J. Ellis y J. Korth. Removal of nitrogen compounds from hydrotreated shale oil by adsorption on zeolite. *Fuel*, 73:1569, 1994.
- G. Engelhardt y D. Michel. High resolution solid state NMR of silicates and zeolites. *John Wiley and Sons Inc.*, Chichester:1, 1987.
- J.M. Fu, G.C. Klein, D.F. Smith, S. Kim, R.P. Rodgers, y C.L. Hendrickson and A.G. Marshall. Comprehensive compositional analysis of hydrotreated and untreated nitrogen-concentrated fractions from syncrude oil by electron ionization, field desorption ionization, and electrospray ionization ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry. *Energy Fuels*, 20:1235, 2006.

- E. Furimsky. Hydrodenitrogenation of petroleum. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 47:297, 2005.
- Takehiko Furusawa y J. M. Smith. Intraparticle mass transport in slurries by dynamic adsorption studies. *AIChE Journal*, 20(1):88–93, 1974.
- L.C. Gutberlet y R.J. Bertolacini. Inhibition of hydrodesulfurization by nitrogen-compounds. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22:246, 1983.
- A.J. Hernandez-Maldonado y R.T. Yang. Denitrogenation of transportation fuels by zeolites at ambient temperature and pressure. *Angew. Chem., Int.*, 43:1004, 2004.
- Ting-Chia Huang y Ku-Yen Li. Ion-exchange kinetics for calcium radiotracer in a batch system. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 12(1):50–55, 1973.
- M. Hunger, U. Schenk, M. Breuninger, R. Gläser, y J. Weitkamp. Characterization of acid sites in MCM-41 type materials by spectroscopic and catalytic techniques. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 27(1):261–271, 1999.
- M. Hunger, U. Schenk, M. Breuninger, R. Gläser, y J. Weitkamp. *Microporous Mesoporous Mater.* (1999) 261-271.
- IUPAC. Manual of symbols and terminology, appendix 2, pt., 1, colloid and surface chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 578:31, 1972.
- H.G. Karge. Characterization by IR spectroscopy. in: Robson, h.ed. verified syntheses of zeolitic materials. *John Wiley and Sons Inc.*, New York:69, 2001.
- J.H. Kim, X.L. Ma, A.N. Zhou, y C.S. Song. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. *Catal. Today*, 111:74, 2006.
- Hiroshi Komiyama y J.M. Smith. Intraparticle mass transport in liquid-filled pores. *AIChE Journal*, 20(4):728–734, 1974a.

- Hiroshi Komiyama y J.M. Smith. Surface diffusion in liquid-filled pores. *AIChE Journal*, 20(6):1110–1117, 1974b.
- H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin, y R. Fricke. Physico-chemical and catalytic properties of Al, Ga, and Fe substituted mesoporous materials related to MCM-41. *Microporous material*, 9:13, 1997.
- C.T. Kresge, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, J.S. Beck, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, y J.L. Schlenker. M41s: A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates in izumi, y., arai, h., iwamoto, m. eds. science and technology. in: Catalysis. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 11:11, 1994.
- C. Kwak, J.J. Lee, J.S. Bae, y S.H. Moon. Poisoning effect of nitrogen compounds on the performance of NiMoS/Al₂O₃ catalyst in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene, and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Appl. Catal*, 35:59, 2001.
- S. Langergren. Kinetics of adsorption on carbon solution. *Veternskapsakad Handlingar*, 24:1, 1898.
- G.C. Laredo, S. Leyva, R. Alvarez, M.T. Mares, J. Castillo, y J.L. Cano. Nitrogen compounds characterization in atmospheric gas oil and light cycle oil from a blend of mexican crudes. *Fuel*, 81:1341, 2002.
- V. Lavopa y C.N. Satterfield. Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen-compounds. *J. Catal*, 110:375, 1988.
- R. Leyva-Ramos y C.J. Geankoplis. Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. *Chemical Engineering Science*, 40(5):799–807, 1985.
- A. Liepold, K. Ross, W. Reschetilowski, A.P. Esculcas, J. Rocha, A. Philippou, y M.W. Anderson. Textural, structural and acid properties of a catalytically active mesoporous aluminosilicate MCM-41. *J.Chem.Soc.Faraday Trans*, 92(1):4623–4629, 1996.

- W. Loewenstein. The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.*, 39:92, 1954.
- A. Matsumoto, H. Chen, K. Tsutsumi, M. Grün, y K. Unger. *Microporous Mesoporous Mater.* (1999) 55-62.
- L.B. McCusker. Product characterization by X-ray diffraction. in: Robson, h. ed. verified syntheses of zeolitic materials. *John Wiley and Sons Inc.*, New York:47, 2001.
- W. Min. A unique way to make ultra low sulfur diesel. *Korean J. Chem. Eng*, 19:601, 2002.
- M. Nagai, T. Sato, y A. Aiba. Poisoning effect of nitrogen compounds on dibenzothiophene hydrodesulfurization on sulfided NiMo/Al₂O₃ catalysts and relation to gas-phase basicity. *J. Catal*, 97:52, 1986.
- Ivars Neretnieks. Adsorption in finite bath and countercurrent flow with systems having a nonlinear isotherm. *Chemical Engineering Science*, 31:107–114, 1976.
- Kenneth E. Noll, Vassilios Gounaris, y Wain sun Hou. *Adsorption Technology: for Air and Water Pollution Control*. Lewis Publishers, 1992.
- M.L. Occelli, S. Biz, y A. Auroux. Effects of isomorphous substitution of Si with Ti and Zr in mesoporous silicates with the MCM-41 structure. *Applied Catalysis A: General*, 183:231, 1999.
- K. Okumura, K. Nishigaki, y M. Niwa. *Microporous Mesoporous Mater.* (2001) 509-516.
- D.M. Ruthven. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. 1984.
- Y. Sano, K.H. Choi, Y. Korai, y I. Mochida. Adsorptive removal of sulfur and nitrogen species from a straight run gas oil over activated carbons for its deep hydrodesulfurization. *Appl. Catal*, 49:219, 2004a.

- Y. Sano, K.H. Choi, Y. Korai, y I. Mochida. Selection and further activation of activated carbons for removal of nitrogen species in gas oil as a pretreatment for its deep hydrodesulfurization. *Energy Fuels*, 18:644, 2004b.
- C.S. Song. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal. Today*, 86:211, 2003.
- E.J. Swain. Us refiners continue to process crudes with lower gravity, higher sulfur. *Oil Gas J*, 51:103, 2005.
- T. Takeguchi, J. B. Kim, M. Kang, T. Inui, W. T. Cheuh, y G. L. Haller. *J. Catal.*, 175:1–6, 1998.
- C.H. Tsai, D.C. Longstaff, M.D. Deo, F.V. Hanson, y A.G. Oblad. Characterization and utilization of hydrotreated products from the witherocks (Utah) tar sand bitumen-derived liquid. *Fuel*, 71:1473, 1992.
- U.T. Turaga, X.L. Ma, y C.S. Song. Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al_2O_3 and MCM-41-supported CoMo sulfide catalysts. *Catal. Today*, 86:265, 2003.
- J.B. Uytterhoeven, L.G. Christner, y W.K. Hall. Studies of hydrogen held by solids viii. the decationated zeolites. *J. Phys. Chem.*, 69:2117, 1965.
- V. Vimonses, S.M. Lei, B. Jin, C.W.K. Chowd, y C. Saint. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of congo red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal*, 148:354, 1972.
- R. Wandas y T. Chrapek. Hydrotreating of middle distillates from destructive petroleum processing over high-activity catalysts to reduce nitrogen and improve the quality. *Fuel Process. Technol*, 85:1333, 2004.
- W.J. Weber y J.C. Morris. Kinetics of adsorption on carbon solution. *J. Sanit. Eng. Div.*, 89:31, 1963.
- J. Weglarski, J. Datka, y J. Klinowski. IR spectroscopic studies of the acidic properties of the mesoporous molecular sieve MCM-41. *J.Chem.Soc.Faraday Trans*, 92(1):5161–5164, 1996.

- J. Wen, X. Han, H. Lin, Y. Zheng, y W. Chu. A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 21:1, 2010.
- D.D. Whitehurst, H. Farag, T. Nagamatsu, K. Sakanishi, y I. Mochida. Assessment of limitations and potentials for improvement in deep desulfurization through detailed kinetic analysis of mechanistic pathways. *Catal. Today*, 45:299, 1998.
- J.C.S. Wu, H.C. Sung, Y.F. Lin, y S.L. Lin. Removal of tar base from coal tar aromatics employing solid acid adsorbents. *Sep. Purif. Technol.*, 21:145, 2000.
- P. Zeuthen, K.G. Knudsen, y D.D. Whitehurst. Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment. *Catal. Today*, 65:307, 2001.

Termodinámica de adsorción

Los parámetros termodinámicos que deben considerarse para determinar el proceso de adsorción son los cambios en entalpía estándar (ΔH°), entropía estándar (ΔS°) y energía libre estándar (ΔG°), debidos a la transferencia por unidad de mol de soluto de la disolución en la interfaz sólido-líquido. El valor de ΔH° y ΔS° se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{A.1})$$

donde R (8.314 J/mol.K) es la constante universal de los gases, $T(K)$ es la temperatura absoluta de la disolución y K es el coeficiente de distribución que puede ser calculado por medio de:

$$K = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (\text{A.2})$$

donde C_{Ae} (mg/l) es la cantidad adsorbida en el sólido en el equilibrio y C_e (mg/l) es la concentración al equilibrio.

ΔG° puede ser calculada utilizando la siguiente relación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (\text{A.3})$$



Adsorción en Tanque Agitado

Para realizar el diseño de procesos de adsorción en sólidos porosos, es necesario conocer las etapas del transporte de masa que determinan la velocidad de dicho proceso. Esto implica la determinación de los parámetros cinéticos relacionados con los procesos de transporte de masa externo hacia las partículas adsorbentes y con los procesos de difusión y de equilibrio que ocurren en el interior de los poros. Los experimentos realizados en un tanque agitado permiten el estudio y determinación de dichos parámetros de forma sencilla ya que en ellos es posible eliminar el control de la transferencia de materia externa.

Los modelos matemáticos que se desarrollan para representar el comportamiento del proceso de adsorción en un tanque agitado, buscan la solución numérica o analítica de la disminución de la concentración del adsorbato o adsorbatos con el tiempo en función de una serie de parámetros cinéticos o de transporte.

Actualmente existen varios modelos para simular el proceso global de adsorción en adsorbentes porosos (Noll et al., 1992). Los modelos más sencillos consideran una isoterma lineal y una sólo resistencia a la transferencia de materia, ya sea el transporte intra-partícula (Huang y Li, 1973) o externo (Crank, 1980). (Komiya y Smith, 1974a) y (Furusawa y Smith, 1974) determinaron la difusividad del benzaldehído en amberlita, y atribuyeron la existencia de una difusión superficial en paralelo a la difusividad en el interior de los poros. (Komiya y Smith, 1974b) desarrollaron una teoría donde correlacionan la difusividad superficial en términos del calor de adsorción. Este mecanismo es significativo si la interacción entre adsorbato

y adsorbente es muy fuerte o existe control a la transferencia de materia en los microporos (Ruthven, 1984), también se han descrito modelos en los que se diferencia la difusión en microporos y en macroporos correspondiente a sólidos con distribución bimodal de tamaños de poro. (Leyva-Ramos y Geankoplis, 1985) y (Neretnieks, 1976) incluyen la utilización de isoterma no lineal y la resistencia a la transferencia de materia externa e interna, diferenciando la difusión superficial y la difusión en el volumen del poro.

En general, se considera que existen cuatro tipos de modelos (Chen et al., 2002):

- Supone que la difusión intra-partícula ocurre exclusivamente por difusión en el volumen del poro.
- Asume que la difusión superficial es el único mecanismo de difusión intra-partícula.
- Considera a la partícula como una fuente homogénea y engloba los dos mecanismos de difusión en un solo coeficiente de difusión efectivo.
- Incorpora los dos mecanismos de difusión intra-partícula por separado y se considera un modelo más general.

El sistema que se modeló es el proceso de adsorción que ocurre cuando una masa determinada de silicoaluminato se pone en contacto con cierto volumen de una disolución de nitrogenados de concentración conocida. En este modelo se tuvieron en cuenta las etapas de difusión externa, difusión interna y adsorción superficial como responsables de la velocidad global de transferencia de materia. Pese a ello, la eliminación del control de la etapa de difusión externa y la suposición de una velocidad de adsorción suficientemente elevada, permitió obtener valores más exactos de la capacidad de adsorción en los experimentos realizados. Esta situación se consiguió por agitación, la velocidad relativa entre las partículas de adsorbente y la disolución de adsorción en el tanque.

Para el planteamiento y resolución del modelo matemático que describe el proceso de adsorción en tanque agitado se establecieron las siguientes hipótesis:

- Las partículas de adsorbente son esféricas, de igual diámetro, densidad y se consideran como una fuente homogénea. Los sitios de adsorción son iguales y se encuentran homogéneamente distribuidos por la superficie de la partícula.
- La velocidad de transporte de materia está determinada por difusión del adsorbato en el interior de los poros. Esta velocidad se caracteriza por el coeficiente de difusión intra-partícula D_{ef} .
- La adsorción del adsorbato sobre los sitios de adsorción es instantánea y la velocidad con que se realiza es mucho mayor que la correspondiente a la etapa de difusión.
- El equilibrio de adsorción se establece entre la concentración de adsorbato en la fase líquida dentro de la partícula C_{Ar} , y la concentración del adsorbato adsorbida en la superficie de la partícula \hat{q} . Dicho equilibrio viene descrito mediante la isoterma de adsorción.
- El sistema opera isotérmicamente.
- El coeficiente de difusión es dependiente de la concentración.

Para el desarrollo del modelo se efectuó un balance de masa del compuesto nitrogenado sobre un elemento diferencial de la partícula del adsorbente, suponiendo que ésta es esférica, la ecuación que se obtiene es la siguiente

$$\epsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial \hat{q}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} + r^2 D_{es} \rho_p \frac{\partial \hat{q}}{\partial r} \right] \quad (\text{B.1})$$

Donde el primer término del lado izquierdo de esta ecuación representa la acumulación del soluto A en la disolución dentro del volumen del poro y el segundo la acumulación del soluto A adsorbido sobre la superficie del poro. El primer término del lado derecho corresponde al transporte de masa debido a la difusión en el volumen del poro y el segundo a la difusión superficial en el poro. Si definimos a la concentración total del soluto A en la partícula esférica como

$$\hat{q} = \frac{\epsilon_p}{\rho_p} C_{Ar} + \hat{q} \quad (\text{B.2})$$

y si consideramos a una sola difusividad D_{ef} que englobe los terminos D_{ep} y D_{es} , entonces se obtiene la siguiente ecuación:

$$D_{ef} \left(1 + \frac{\epsilon_p}{\rho_p} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial \hat{q}} \right) = \rho_p D_{es} + D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial \hat{q}} \quad (\text{B.3})$$

Combinando la Ec. B.1 con las ecuaciones B.2 y B.3, el transporte intra-partícula se puede escribir de la siguiente forma

$$\frac{\partial \hat{q}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D_{ef} \frac{\partial \hat{q}}{\partial r} \right] \quad (\text{B.4})$$

El término del lado izquierdo de esta ecuación representa la acumulación del compuesto nitrogenado en la disolución dentro del volumen del poro y la acumulación del nitrogenado adsorbido sobre la superficie del poro. El término del lado derecho corresponde al transporte de masa debido a la difusión intrapartícula, donde se engloba la difusión en el volumen del poro y la difusión superficial en un solo término. Las condiciones de frontera e iniciales para resolver esta ecuación diferencial parcial son:

$$C.I: \quad \hat{q} = 0 \quad a \quad t = 0 \quad en \quad 0 \leq r \leq R_p \quad (\text{B.5})$$

$$C.F,1: \quad \frac{\partial \hat{q}}{\partial t} = 0 \quad en \quad r = 0 \quad (\text{B.6})$$

$$C.F,2: \quad \hat{q} = f(C_A) \quad en \quad r = R_p \quad (\text{B.7})$$

La función $f(C_A)$ es la ecuación de la isotema de adsorción, la cual relaciona la concentración del adsorbato en la superficie de la partícula con la concentración en la fase líquida.

q vs. propiedades físico-químicas de materiales

C

C.1. q vs. área superficial BET

En la Figura C.1 se muestran los resultados de área superficial BET vs. capacidad de adsorción por unidad de área para cada compuesto nitrogenado. Es notorio que para quinolina, indol, carbazol y nitrogenados totales se tiene la mayor capacidad de adsorción por unidad de área en el material que posee la menor área superficial BET, la alúmina con $259 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, esto evidencia que la Al_2O_3 posee el mayor número de sitios activos por unidad de área. Sin embargo, para los materiales con S_{BET} dentro del intervalo $500 - 1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ se observa una capacidad de adsorción por unidad de área respetable, puesto que en general superan al sólido comercial.

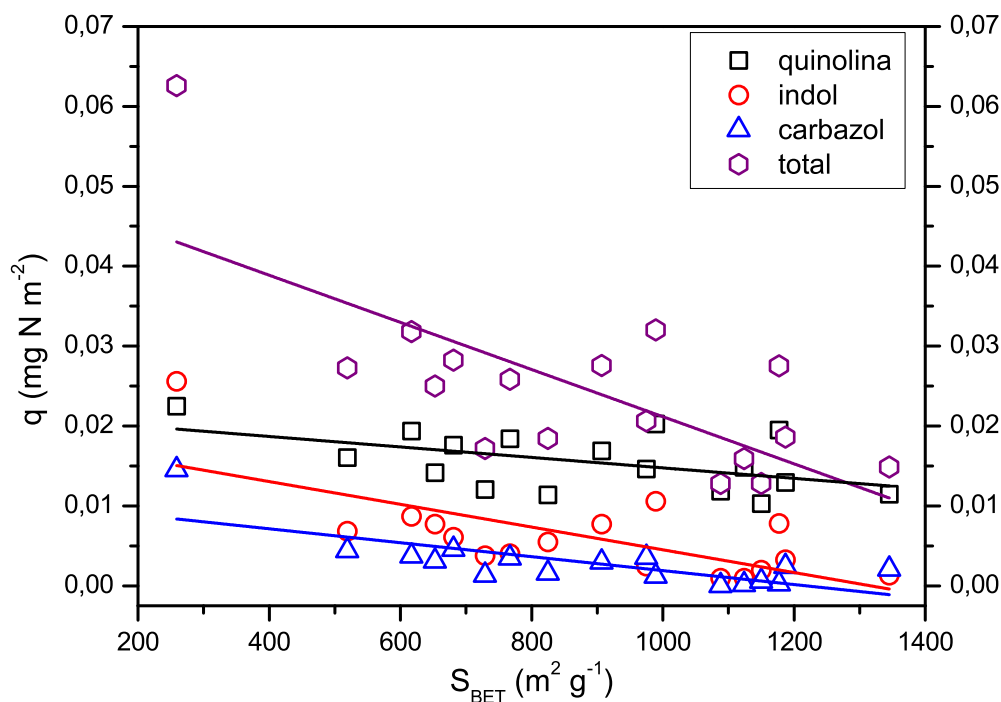


Figura C.1: Área superficial BET vs. Capacidad de adsorción por unidad de área.

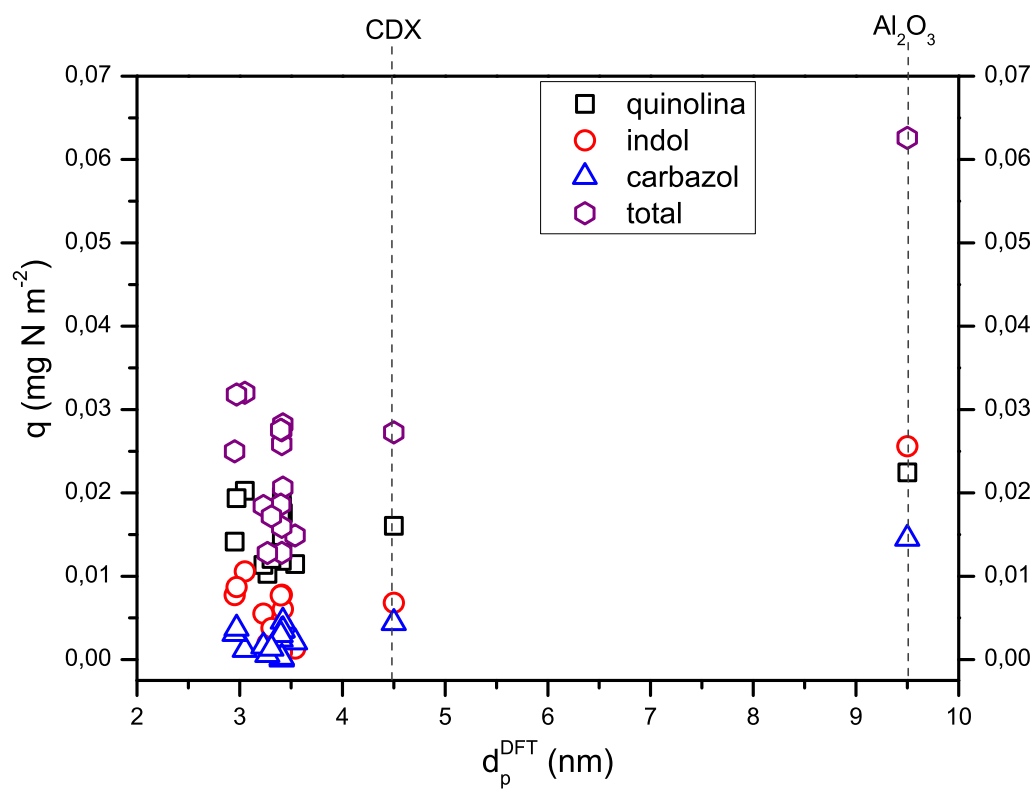


Figura C.2: Diámetro de poro promedio (DFT) vs. Capacidad de adsorción por unidad de área.

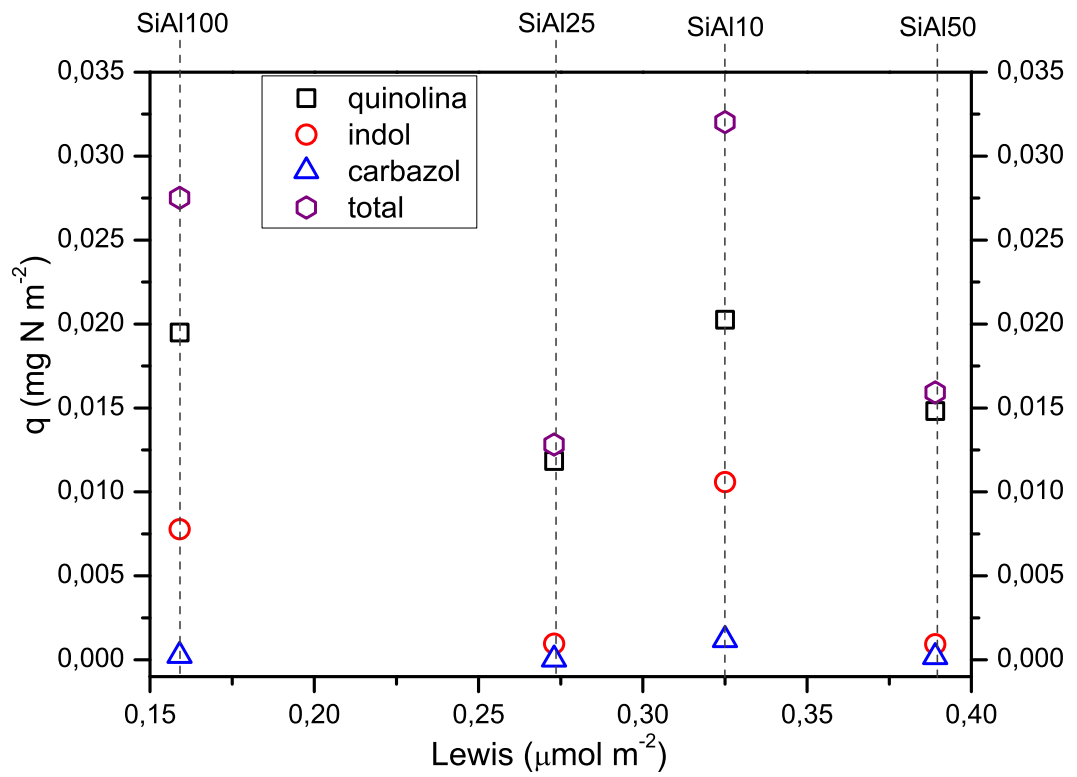


Figura C.3: Acidez tipo Lewis vs. Capacidad de adsorción por unidad de área.

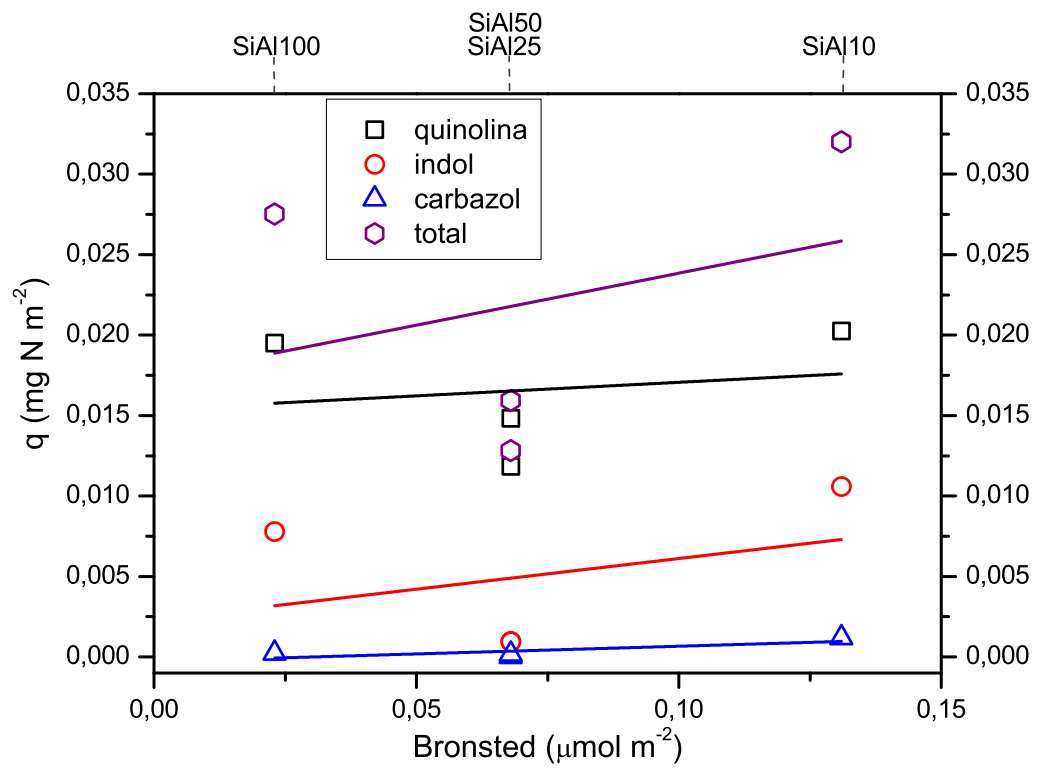


Figura C.4: Acidez tipo Brønsted vs. Capacidade de adsorção por unidade de área.

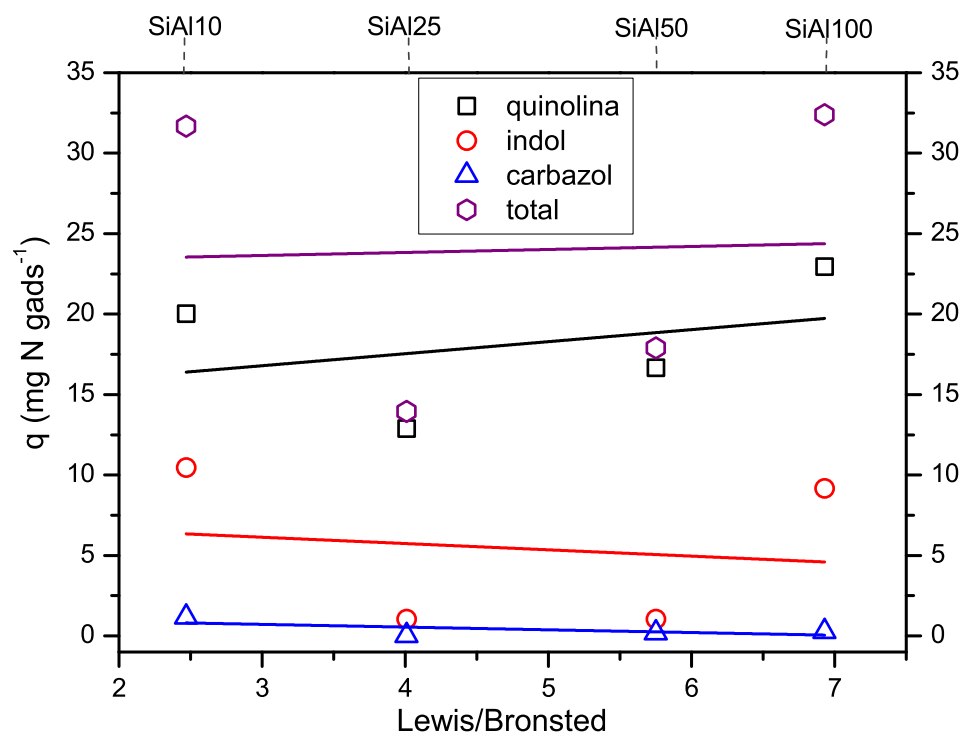


Figura C.5: Lewis/Brönsted vs. Capacidad de adsorción por unidad de masa.

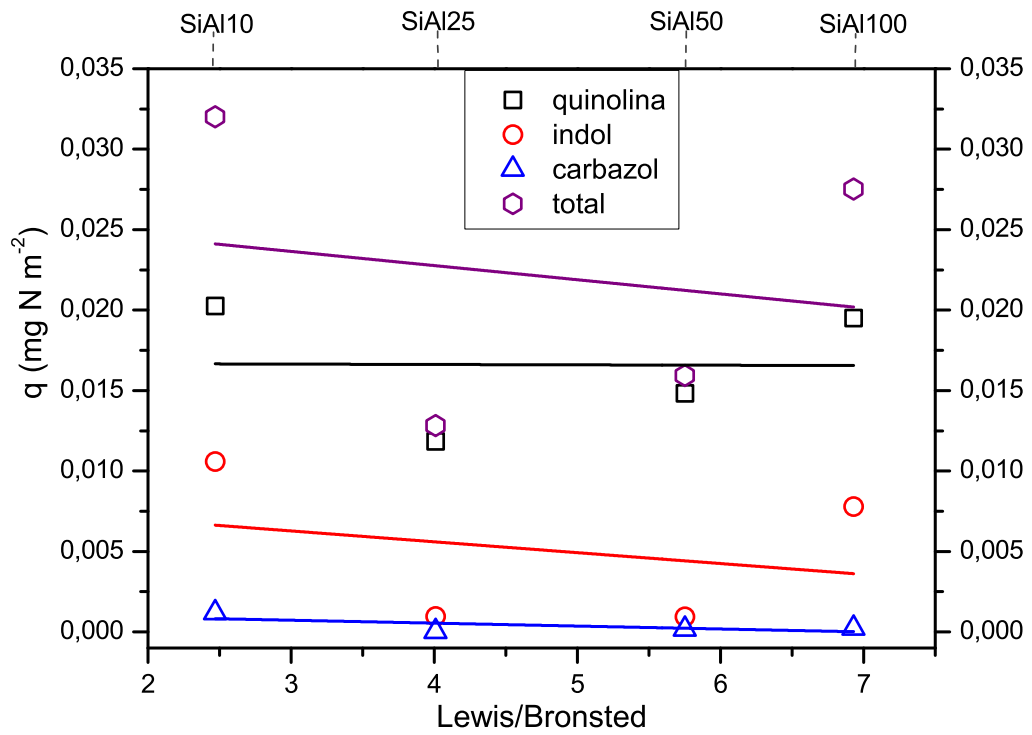


Figura C.6: Lewis/Brönsted vs. Capacidad de adsorción por unidad de área.

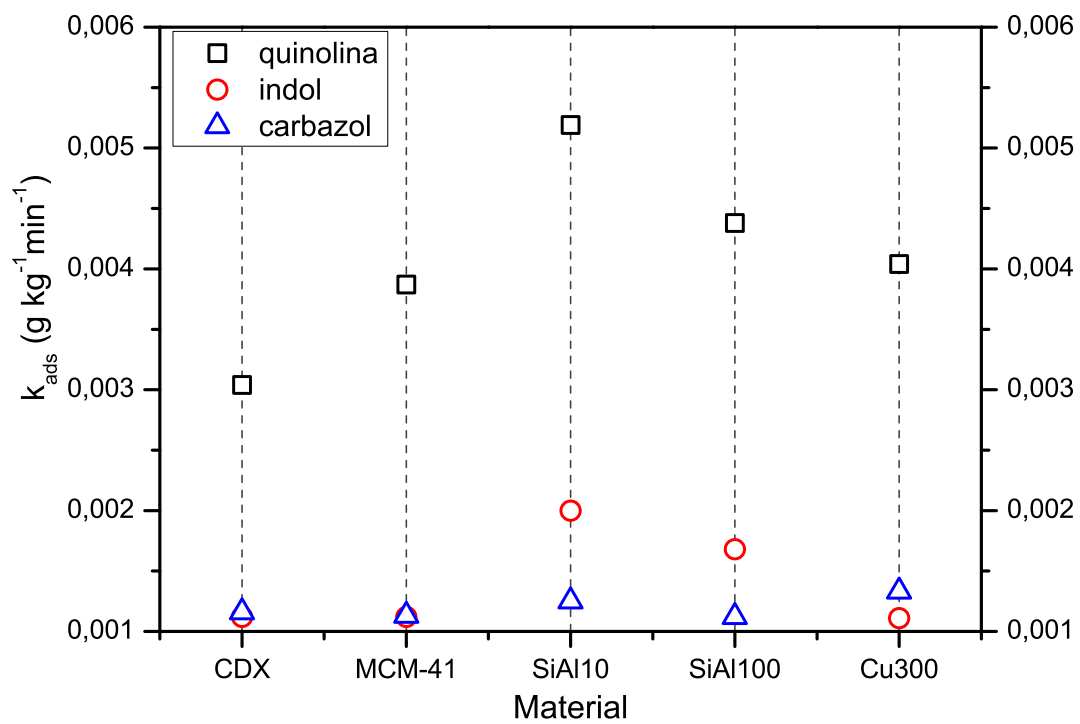


Figura C.7: Constante de adsorción para un componente.

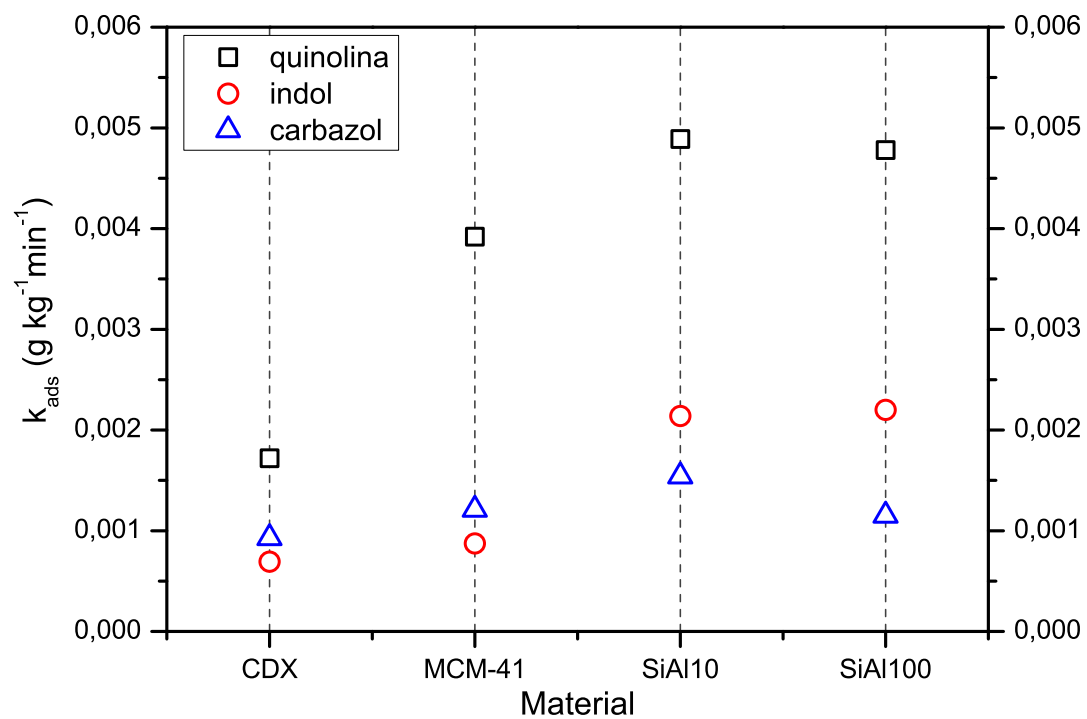


Figura C.8: Constante de adsorción para multicomponente.

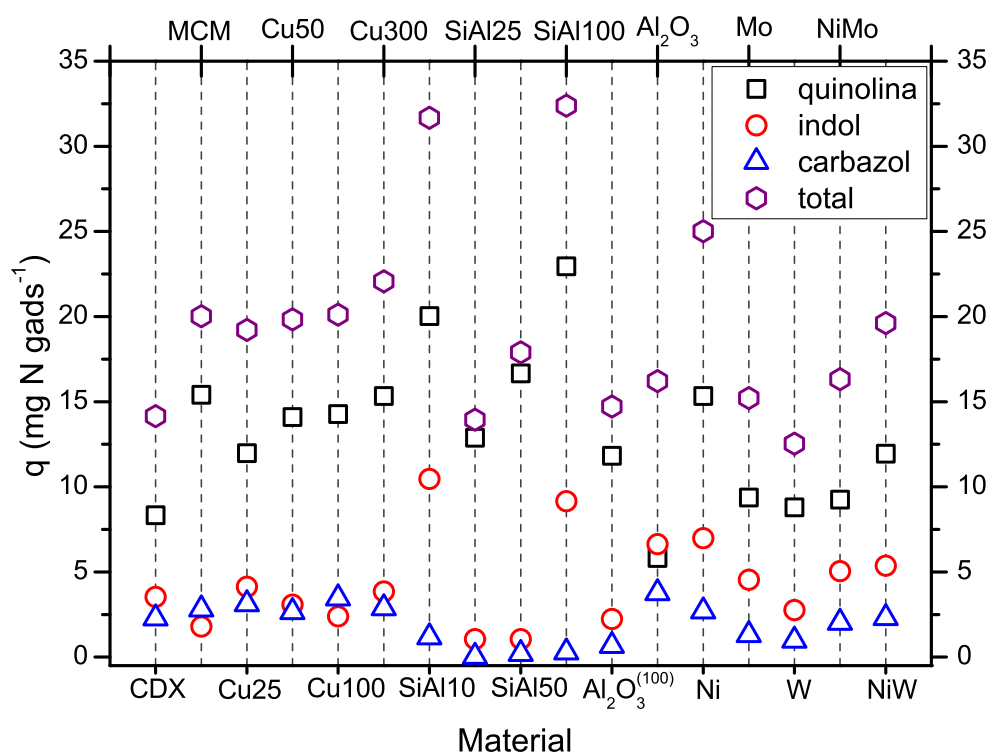


Figura C.9: Capacidad de adsorción por gramo de adsorbente de todos los sólidos.

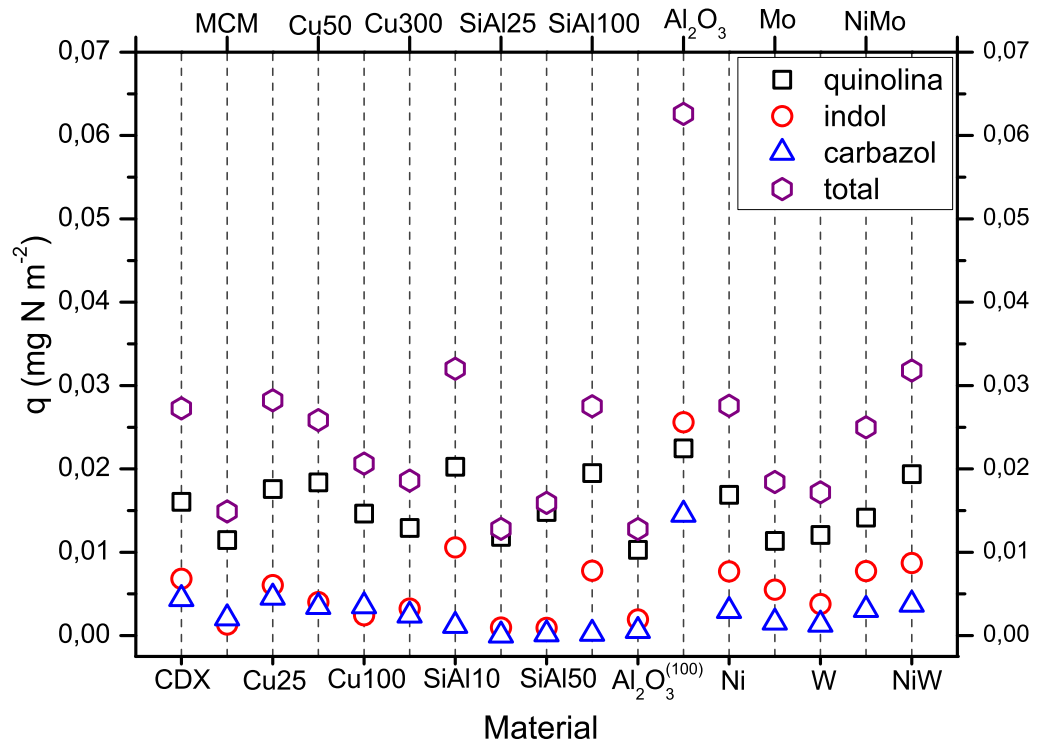


Figura C.10: Capacidad de adsorción por unidad de área de todos los sólidos.



Fisorción de nitrógeno

D.1. Área superficial

La técnica de fisorción de gases es la más usual en la determinación de área superficial y distribución de tamaño de poro de materiales porosos. Dicha técnica se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de tipo Van der Waals, con energías que van de 1 a 5 KJ mol⁻¹.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión y temperatura del gas. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recolectar en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, proporcionan información directamente del volumen adsorbido a una determinada presión y permiten calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución. Se pueden distinguir cinco tipos de isotermas, que corresponden a cinco clases de sólidos diferentes. La clasificación se basa en las diferentes interacciones que pueda tener el sólido con el adsorbato y por tanto está relacionada con la porosidad del mismo.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller . La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción, todos los sitios tienen misma energía superficial.
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Este método se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{D.1})$$

donde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mm Hg y 0 °C) a una presión parcial P de adsorbato, P_0 es la presión de saturación del N_2 a -77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción. El área de la superficie (S) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m A N}{M} \quad (\text{D.2})$$

Donde A es el número de Avogadro, M es el peso molecular del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida ($1.62 \times 10^{-19} \text{ m}^2$). La determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa V_m es por los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato comprendidas entre 0.05 y 0.35. Representando P/P_0 frente a $P/V(P - P_0)$, y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la Ec. D.2 se obtienen la pendiente $(C - 1)/(V_m C)$, y la ordenada en el origen $1/V_m C$.

D.2. Tamaño de poro

En general los métodos para la evaluación de poros están basados en la ecuación de Kelvin, que relaciona el tamaño de poro con la presión a la cual ocurre la condensación- evaporación capilar. Sin embargo, se ha reconocido que la ecuación de Kelvin no proporciona directamente los radios del poro, sino más bien la magnitud del radio menos el espesor de la capa adsorbida que existe en el momento en que ocurre el cambio de fase. Por lo tanto, para obtener el radio de los poros, se debe sumar el radio de la capa adsorbida. Esta consideración fue incorporada en el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) para la determinación del tamaño de poro. Este método introduce una corrección que considera el espesor de la capa adsorbida en el momento de la condensación o de la desorción capilar y se ha empleado sobre todo para calcular la distribución del tamaño de poros bajo la suposición de una forma cilíndrica de poros.

La forma de la ecuación que permite obtener el radio de poros es:

$$r_p = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln(P_0/P)} + t \quad (\text{D.3})$$

Donde γ es la tensión superficial del N_2 ($8.85 \text{ ergs cm}^{-2}$ @ $-196 \text{ }^\circ\text{C}$); V_m es el volumen molar del N_2 líquido ($34.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$); R la constante de los gases, T la temperatura de ebullición del nitrógeno ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$). Y el espesor de la capa adsorbida (t) en las paredes de los poros se obtiene de:

$$t = \left[\frac{13,99}{\log(P_0/P) + 0,34} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{D.4})$$



Abreviaturas

4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
a	área superficial del adsorbente por unidad de volumen
ACL	aceite cíclico ligero
BCTA	bromuro de cetil-trimetil-amonio
BET	Brunnauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
c	concentración
c*	concentración hipotética en el equilibrio
c_o	concentración inicial en el adsorbente en la solución
C_{Ae}	cantidad adsorbida en el sólido al equilibrio
C_e	concentración al equilibrio
CG-EM	cromatografía de gases con espectrometría de masa
C_s	concentración de soluto adsorbida
C_m	concentración de soluto en la solución
d_p	diámetro promedio de poro
d_s	diámetro del soluto
DBT	dibenzotiofeno
DFT	teoría de funcionales de la densidad
DRX	difracción de rayos X
DUBA	diesel de ultra bajo azufre
D_{ef}	difusividad efectiva del soluto
D_∞	difusividad en el seno de la solución

GLP	gasóleo ligero primario
GOOA	gasóleo de aceite de arena
GOC	gasóleo de coque
GOLH	gasóleo de líquido de hulla
HDN	hidrodenitrogenación
HDS	hidrodesulfuración
IR-TF	espectroscopía de rayos infrarrojos por transformada de Fourier
IUPAC	unión internacional de química pura y aplicada
k	coeficiente de película de transferencia de masa
k_a	constante de adsorción
k_d	constante de desorción
K ó K_d	constante de equilibrio, coeficiente de distribución o de partición
K_m	constante de máxima capacidad de adsorción
MCM	Mobil crystalline material
MET	microscopía electrónica de transmisión
nm	nanómetros
ppm	partes por millón
ppmw	partes por millón en peso
q_e	capacidad de adsorción al equilibrio
q_o	concentración inicial en el adsorbente
q_t	capacidad de adsorción al tiempo t
R	constante universal de los gases ($8.314 \frac{J}{mol.K}$)
RMN-GAM	resonancia magnética nuclear giro de ángulo mágico
T	temperatura absoluta
TDP-Py	termodesorción programada de piridina
TEOS	tetraetilortosilicato
UV-vis	ultravioleta visible
ε	porosidad
τ	factor de tortuosidad
ΔG^o	energía libre estándar
ΔH^o	entalpía estándar
ΔS^o	entropía estándar



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00072

Matrícula: 209382558

DISEÑO DE ADSORBENTES PARA LA ELIMINACION DE COMPUESTOS NITROGENADOS MODELO REPRESENTATIVOS DE CARGAS A DIESEL

En México, D.F., se presentaron a las 15:00 horas del día 28 del mes de mayo del año 2012 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ
DRA. PATRICIA PEREZ ROMO
DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: JESUS FABRICIO GUAYAQUIL SOSA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI


DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

PRESIDENTE


DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ

VOCAL


DRA. PATRICIA PEREZ ROMO

SECRETARIO


DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

“DISEÑO DE ADSORBENTES PARA LA ELIMINACIÓN DE
COMPUESTOS NITROGENADOS MODELO
REPRESENTATIVOS DE CARGAS A DIESEL”

TESIS PRESENTADA POR *Jesús Fabricio Guayaquil Sosa*
PARA OBTENER EL GRADO DE *M. en C. en Ingeniería Química*

Asesores:

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Dr. Felipe López Isunza

2012

Ingeniería Química