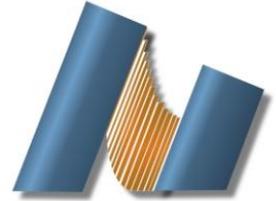




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA



LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA
Bionanotecnología

Síntesis y caracterización de catalizadores de Co-Mo y Ni-Mo para HDS soportados sobre nanobastones de alúmina

Tesis
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:
Erick Daniel Pano Paniagua

DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Sergio Fuentes Moyado

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA Septiembre de 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

Erick Daniel Pano Paniagua

Agradecimientos

Agradezco primeramente a mis padres y a mi hermana por su apoyo incondicional durante todos mis estudios presentes y los estudios por venir. Por tanto amor y tan buen ejemplo, con mucho cariño para ustedes.

A mi familia, gracias por estar siempre conmigo.

A mis asesores por su guía y tolerancia. Dr. Sergio Fuentes, Dr. J. Noé Díaz de León. Gracias.

A todos mis profesores que me brindaron el mejor regalo que podría recibir de ellos, conocimiento y motivación para superarme.

A todos mis amigos y compañeros por todas las buenas experiencias que pasamos juntos y el apoyo brindado en los buenos y malos momentos. A mi familia de enseñada, mi familia de bailarines.

Al CNyN por ser un lugar maravilloso, del cual estoy orgulloso de presumir.

A la en general, UNAM por ser mi segunda casa y brindarme tanto orgullo y pasión al pertenecer a esta hermosa institución. Jamás podré expresar y pagar todo lo que la UNAM representa para mí.

A todo el personal de servicios escolares y responsables de la licenciatura en Nanotecnología gracias por apoyarme en todo este trayecto.

A todos los técnicos y responsables de los equipos del CNyN.

Gracias al proyecto SENER-CONACyT 117373 por los fondos brindados para la realización de éste trabajo.

Contenido

Resumen.....	7
Capítulo I. Introducción	8
El petróleo y la industria petrolera en México	8
Proceso de refinación	9
Hidrodesulfuración (HDS).....	10
Panorama actual	12
Capítulo II. Hipótesis	19
Capítulo III. Objetivos	19
General.....	19
Particulares.....	19
Capítulo IV. Materiales y métodos	20
Síntesis de los soportes.....	20
Preparación de los catalizadores	21
Evaluación de la actividad catalítica (HDS de DBT).....	22
Capítulo V. Técnicas de caracterización.....	24
Análisis de fisisorción de Nitrógeno	24
Espectrofotometría UV-Vis.....	25
HR-TEM	27
EDS	29
XPS	31
Cromatografía de gases	33
Capítulo VI. Resultados y discusión	35
Resultados del análisis de fisisorción de N ₂	35
Resultados EDS.....	40
Resultados de espectrofotometría Uv-Vis.....	43
Resultados de análisis por HRTEM	45

Resultados del análisis XPS	49
Resultados de actividad catalítica	50
Capítulo VII. Conclusiones	52
Capítulo VIII. Apéndices	53
Apéndice A. Síntesis en serie de materiales para estandarizar el protocolo.	53
Capítulo IX. Bibliografía.....	54

Resumen

En el trabajo de esta tesis se sintetizaron nanobastones de alúmina (previamente reportados) como soportes para catalizadores NiMo y CoMo debido a sus novedosas propiedades texturales, morfológicas y electrónicas. Los materiales fueron caracterizados por fisisorción de nitrógeno, EDS, espectroscopía Uv-vis, XPS y HR-TEM. Además, se evaluaron las propiedades catalíticas de los materiales en una reacción de HDS con DBT y se compararon con catalizadores comerciales, obteniendo resultados bastante prometedores para los catalizadores.

En las micrografías obtenidas por HR-TEM corroboramos la formación de las redes de nanobastones previo a preparar los catalizadores. Posteriormente se analizaron los catalizadores sulfurados para conocer el estado de los cristales de sulfuros en fase activa, obteniendo una dispersión homogénea de los mismos. Con los resultados de fisisorción de nitrógeno determinamos las características texturales de los catalizadores, verificando que efectivamente las redes entrelazadas de los nanobastones tienen altas áreas superficiales.

Los análisis de EDS mostraron la presencia de los elementos que componen el material y un porcentaje aproximado de los mismos, obteniendo valores altos para el aluminio en comparación con su relación estequiométrica. Estos resultados repercuten en las propiedades electrónicas del material, resultado que fue verificado con los análisis de Uv-Vis.

En el XPS corroboramos con un análisis general de baja resolución la presencia de los elementos que componen al material.

Se propone que la mejora en las propiedades catalíticas es propiciada por los espacios generados en las redes de los nanobastones entrelazados, ya que funcionan como poros.

Capítulo I. Introducción

El petróleo y la industria petrolera en México

El petróleo crudo es un líquido negro parduzco (ligeramente verde), mezcla de diferentes compuestos principalmente orgánicos, como los hidrocarburos, que varían desde gases sumamente ligeros, hasta sustancias semisólidas como los asfaltenos y las parafinas. (Newbery & Thierry, 2007)

El petróleo crudo se considera pesado o ligero, dependiendo de su densidad API (American Petroleum Institute): un crudo es pesado cuando su densidad API es igual o inferior a 27°, es ligero cuando su densidad API se encuentre entre 27° y 38°, y es súper ligero cuando su densidad API es superior a 38°. (Pemex, s.f.)

En México se extraen 3 variedades de petróleo (figura 1):

- **Maya.** El crudo Maya tiene una densidad API de 22° y 3.3% de azufre, por lo que se ha clasificado como un crudo pesado.
- **Istmo.** El crudo Istmo tiene una densidad API de 33.6° y 1.3% de azufre, por lo que se ha clasificado como un crudo ligero.
- **Olmeca.** El crudo Olmeca tiene una densidad API de 39.3° y 0.8% de azufre, por lo que se ha clasificado como un crudo muy ligero.

De la producción total al menos la mitad es exportada, lo cual representó un ingreso total de 47 mil millones de dólares en 2012. Con respecto a la venta de gasolinas automotrices y de azufre como petroquímico, los cuales son productos de refinación del petróleo, se alcanzó una ganancia de 400 mil millones de pesos y más de 600 millones de pesos respectivamente (Pemex, s.f.).

En el contexto de la refinación en México el 22 de febrero de 1956 se inauguró la Refinería “Gral. Lázaro Cárdenas del Río” en Minatitlán, Veracruz, con capacidad de 50, 000 bd (barriles diarios) e incluyó la primera planta de desintegración catalítica en México. El 16 de

julio de 1992 se creó Pemex Refinación como empresa subsidiaria de Petróleos Mexicanos. (Anon., s.f.)

Producción de petróleo crudo por tipo (2012)

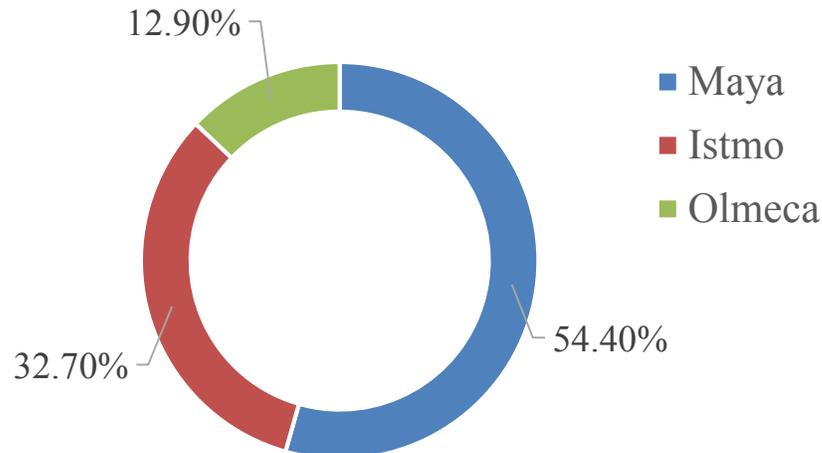


Figura 1. Porcentaje de producción de petróleo crudo por tipo en 2012 (Pemex, s.f.).

Proceso de refinación

La refinación es el conjunto de procesos que se aplican al petróleo con la finalidad de separarlo en componentes que tengan un alto valor agregado. El primer proceso de refinación por el que pasa el crudo es la destilación atmosférica. En éste proceso la mezcla de hidrocarburos se mete a una torre de destilación a la que se le aplica calor hasta vaporizar cada uno de sus componentes, aprovechando así la diferencia de los puntos de ebullición. En el esquema 1 podemos ver las fracciones de destilación del petróleo crudo por intervalo de temperatura. Entre los productos básicos que podemos obtener del petróleo crudo encontramos: gas LP, gasolinas, gas nafta, turbosina, kerosina, diésel, aceites lubricantes, grasas, parafinas, combustóleo, asfaltos, entre otros.

La mayor parte de los productos obtenidos en el proceso de destilación primaria se someten a hidrotreamiento para eliminar principalmente azufre y nitrógeno.



Esquema 1. Fracciones de destilación del petróleo crudo por intervalos de temperatura.

Después de la destilación primaria, los productos pueden ser sometidos a diferentes tipos de procesos para aprovechar cada compuesto. Los tratamientos a los que pueden ser sometidos los productos o residuos de destilación atmosférica son: destilación al vacío, desintegración catalítica, hidrotratamientos, reducción de viscosidad, coquización, alquilación, reformación e isomerización, entre otros. En este trabajo nos centraremos en la hidrodesulfuración, que es parte de los procesos de hidrotratamiento.

Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración es una reacción catalítica, que consiste en remover el azufre de las moléculas orgánicas que lo contienen en presencia de hidrogeno y un catalizador, sin modificar el peso molecular promedio de la mezcla en cuestión. Muchas moléculas de las fracciones (destiladas) del petróleo son complejas de desulfurar, entre las cuales se encuentra el dibenzotiofeno (DBT) y sus alquil sustituidos. Al remover el azufre de las moléculas este se transforma en ácido sulfhídrico. Normalmente la corriente de H₂S puede ser tratada por el proceso Claus para obtener azufre elemental. (Blekkann, et al., 2003)

La finalidad de reducir el contenido de azufre en los combustibles es reducir la emisión de contaminantes, todo esto de acuerdo con las normas ambientales exigidas por las agencias gubernamentales. En la actualidad, exclusivamente en las zonas metropolitanas de Monterrey, Guadalajara y el Valle de México, se distribuye la gasolina Pemex-Magna de ultra bajo azufre con un contenido de azufre entre 300 ppm y 500 ppm. En el resto del país,

la gasolina Pemex-Magna que se distribuye tiene hasta un máximo de 1000 ppm. Para el diésel, los niveles máximos permitidos de azufre son de 1000 ppm (Dirección de Servicios de Ingeniería, 2014) (SEMARNAT, 2006)

En la actualidad el problema es la falta de efectividad de los catalizadores disponibles para poder alcanzar los niveles requeridos de ppm de azufre. Debido a que existen limitaciones en las condiciones de reacción (temperatura y presión), la mejor vía para poder reducir el contenido de azufre en los combustibles es desarrollar una serie de catalizadores que tengan mayor conversión que los catalizadores comunes. El exceso de azufre en los combustibles ocasiona diversos problemas ambientales. Los óxidos de azufre pueden producir alteración en su productividad de las plantas dependiendo de la concentración de los mismos en el ambiente; provocan irritaciones oculares y males respiratorios en humanos y animales. El mayor inconveniente del exceso de óxidos de azufre es que se condensan en el ambiente propiciando la lluvia ácida, acidificando aguas dulces y aumentando la velocidad de corrosión de los materiales (Figueruelo Alejano & Marino Dávila, 2004). Tomando en cuenta el impacto que genera el exceso de azufre en el combustible, recalcamos la importancia de la reacción de HDS en la industria petroquímica.

La reacción de HDS (figura 2) se lleva a cabo utilizando un catalizador compuesto generalmente de níquel-molibdeno y cobalto-molibdeno (sulfurados) soportados en estructuras de alúmina, todo esto en presencia de hidrógeno, con lo que se convierte los compuestos de azufre en H_2S . (Barrera Tapia, et al., 1998)

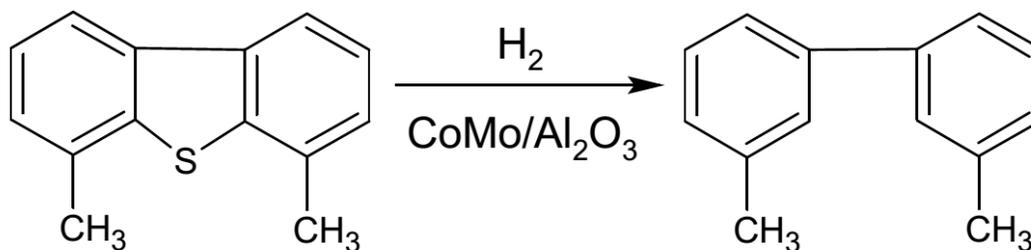


Figura 2. Ejemplo de hidrodesulfuración profunda.

La HDS resulta ser una de las reacciones químicas industriales con más importancia a nivel mundial, ya que las reservas de crudos livianos exentos de azufre son cada vez menores. (Blekkan, et al., 2003)

En México la investigación relacionada con catalizadores de HDS es bastante extensa, representando alrededor de 10% de la investigación sobre HDS que se realiza internacionalmente.

Panorama actual

Como se mencionó anteriormente, la alúmina es un óxido comúnmente utilizado como soporte para diversos catalizadores. Recientemente, se han reportado síntesis de materiales nanoestructurados de alúmina. Existe una tendencia a la producción de materiales de alúmina uni-dimensionales (1D), es decir aquellos materiales que se salen del intervalo de los nanómetros en una sola dirección (Díaz de León Hernández, 2014). Algunos ejemplos son: nanocables (Peng, et al., 2002), nanofibras (Zhu, et al., 2002), nanolistones (Chen, et al., 2007), nanobastones y nanocintas (Peng, et al., 2002). La principal característica que se busca en estos soportes, es que tengan altas áreas superficiales y volúmenes de poro altos. Se ha brindado mucha atención específicamente a las propiedades de las nanofibras y nanobastones.

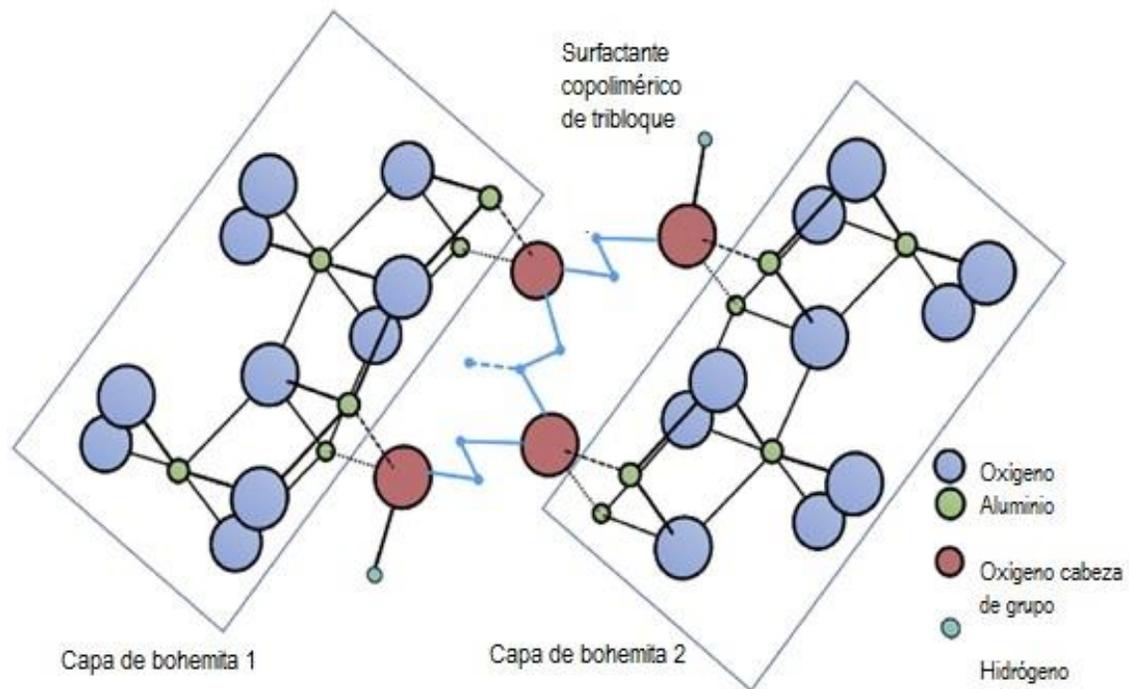
En general, resulta primordial entender el proceso de síntesis de los materiales para mejorar y adaptar sus características. Aunque la ruta de formación de las nanoestructuras no ha sido totalmente dilucidada, existen varias teorías sobre las rutas para la formación de nanoestructuras en 1D. Una de las teorías establece que puede crecer una nanoestructura con la ayuda de un “andamio” o plantilla. Así como el proceso del auto-ensamble, el cual es un fenómeno bastante común a escala nanométrica. (Younan, et al., 2003). En el proceso de síntesis de alúminas nanoestructuradas, es habitual el uso de algún surfactante como agente direccionador de estructura (SDA por sus siglas en inglés). Se han realizado diversos estudios sobre los efectos que los SDA pueden llegar a tener sobre la estructura de las alúminas (L. Materna, et al., 2012). Dependiendo de la concentración del surfactante, es generalmente

aceptado que pueden llegar a formar micelas inversas, las cuales favorecen la formación de nanoestructuras 1D.

Un surfactante es una sustancia que tiene la propiedad de adsorberse en la superficie o interfaz de un sistema, alterando sustancialmente la misma superficie o su energía libre. Una solución de surfactante tiene 3 componentes principales: monómeros de surfactante en la solución acuosa, agregados micelares y monómeros adsorbidos como recubrimiento en la interfaz. (J. Rosen & T. Kunjappu, 2012)

Una micela es un aglomerado auto-ensamblado de surfactante que puede tener formas esféricas, cilíndricas o lineales (unilaminares y multilaminares). Las cabezas polares de las moléculas del surfactante se orientan con respecto a la fase acuosa (en caso de tener una solución acuosa), mientras que los grupos hidrofóbicos se mantienen alejados de ella. En medios *no* polares la forma de la micela es inversa, las cabezas hidrofílicas se encontrarán al interior de la micela, mientras que los grupos hidrofóbicos se rodean por solvente no polar (J. Rosen & T. Kunjappu, 2012). La forma de la micela incrementa con el valor del parámetro de empaquetamiento del surfactante $P = \frac{v}{a_0 l}$ donde v y l son el volumen y la longitud de la cadena alquilo y a_0 es el área óptima ocupada por el surfactante en la interfaz. El tamaño de una micela incrementa con el número de carbonos que haya en la cadena alquilo del surfactante. (L. Atwood & W. Steed, 2004)

En nuestro grupo de investigación se formuló una teoría sobre cómo interactúa el surfactante para formar las nanoestructuras 1D, específicamente nanobastones de alúmina. Las capas de bohemita tienen una dirección preferencial de crecimiento, ya que contiene enlaces débiles con el hidrógeno, lo que facilita la interacción con el solvente y otros grupos OH, resultando en una factible formación de nanobastones. El surfactante le brinda estabilidad a las capas de bohemita coordinando su porción hidrofílica con las partículas de bohemita. En el esquema 2 podemos ver el diagrama representativo de la teoría. Se observa una porción del enrejado planar de bohemita interactuando con los átomos de oxígeno que encabezan al grupo de los bloques poliméricos del surfactante (Díaz de León, et al., 2014).



Esquema 2. Diagrama representativo de la interacción del surfactante con las capas paralelas de bohemita.

Tomado y adaptado de (Díaz de León, et al., 2014)

De éste modo, se estableció un método de síntesis con el cual se obtienen soportes de alúmina en forma de redes entrelazadas de nanobastones. En la figura 3 podemos observar una micrografía con las nanoestructuras, en donde se observa cómo se encuentran entrelazadas.

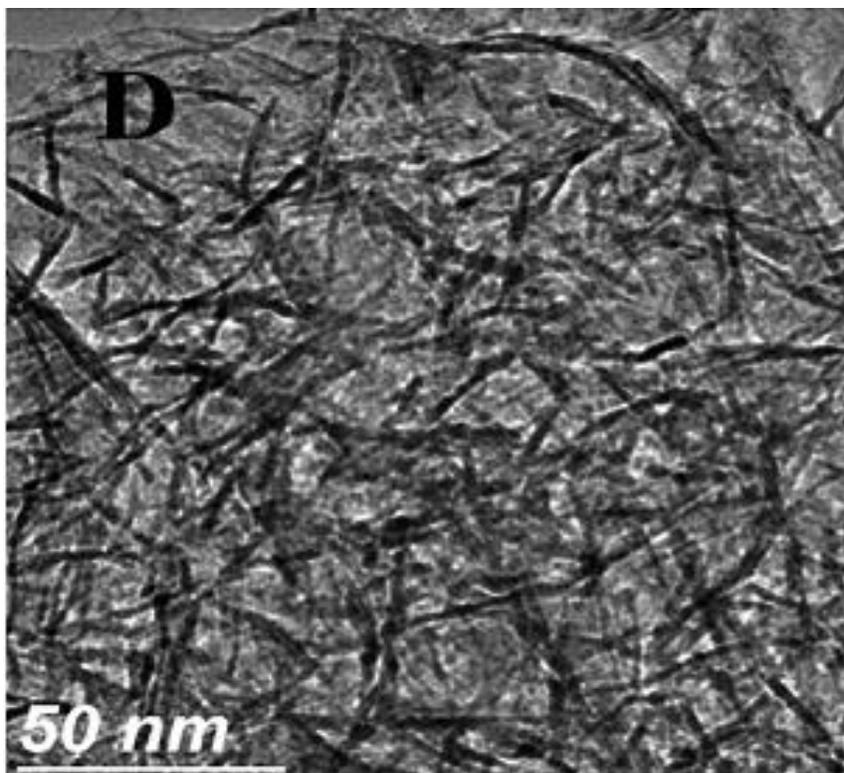


Figura 3. Micrografía de alta resolución de soporte sintetizado con F68 como surfactante. (Díaz de León, et al., 2014)

A su vez, también se evaluó el efecto de diversos SDA sobre el proceso de síntesis de las nanobastones. Se llegó a la conclusión de que conforme aumento el peso molecular del SDA disminuye la longitud y aumenta el diámetro de los nanobastones (figura 4). Los nanobastones sintetizados con surfactante P-123^b se probaron como soporte para un catalizador de HDS, resultando con la mejor actividad catalítica de entre los demás soportes.

^b El P-123 es un copolímero de tribloque con la peculiaridad de tener un bloque de poli(óxido de propileno), cuya característica sobresaliente es que exhibe hidrofobicidad por arriba de los 15°C, y solubilidad en agua por debajo de los 15°C, lo que le permite formar micelas de los tribloques del copolímero. (Sigma Aldrich, 2015)

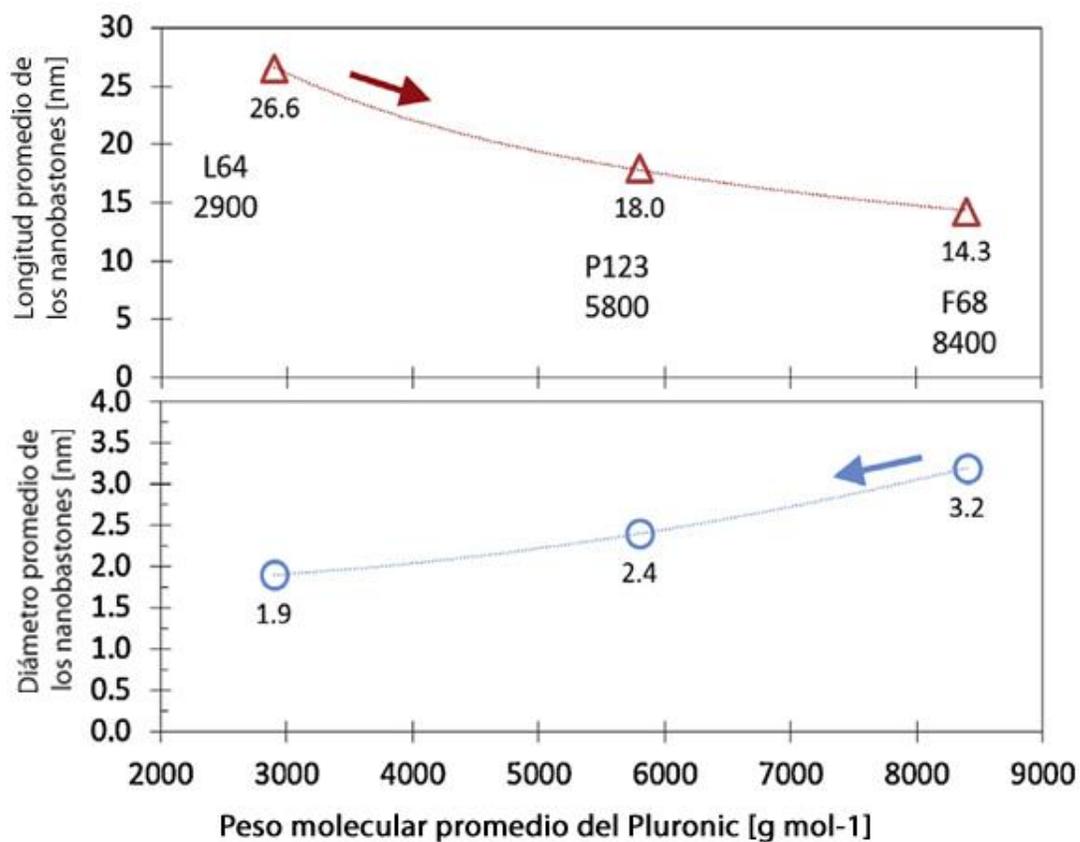


Figura 4. Relación del peso molecular contra diámetro y longitud promedio de los nanobastones. Tomada y adaptada de (Díaz de León, et al., 2014)

La caracterización de los nanobastones mostró que:

- La morfología presentada por el material es diferente a las alúminas que se obtienen comúnmente por otros métodos.
- El área superficial es mínimo 15% mayor a la alúmina comercial que se usó como referencia.
- El volumen de poro y la distribución de poro hacen factible procesos como hidrogenación de acetona, glucosa, HDS profunda, etc.
- Las alúminas presentan un carácter de semiconductor propiciado por un incremento en la presencia de aluminio sobre la superficie.

- La cantidad de nanobastones en la superficie influye en las propiedades electrónicas del material.

Por lo tanto, las propiedades de los nanobastones favorecen su uso como soportes para distintas reacciones catalíticas.

Estos materiales también fueron utilizados como soporte para inmovilizar la enzima cloroperoxidasa (CPO). Se probó que los nanobastones de alúmina como soportes mejoraron el desempeño biocatalítico en la oxidación de compuestos organosulfurados como el DBT. La actividad oxidativa de la CPO está relacionada con las propiedades superficiales de las nanoestructuras. Gracias a los altos volúmenes de poro, la inmovilización de la enzima tiene una alta estabilidad, lo que implica mejor actividad catalítica. Con base en los resultados se propuso el esquema que se muestra en la figura 5, en donde podemos observar la micrografía de los nanobastones con la CPO anclada, así como un esquema representativo del anclaje. Con estos resultados volvemos a confirmar la efectividad de los nanobastones de alúmina como soporte para reacciones catalíticas, gracias a sus novedosas propiedades.

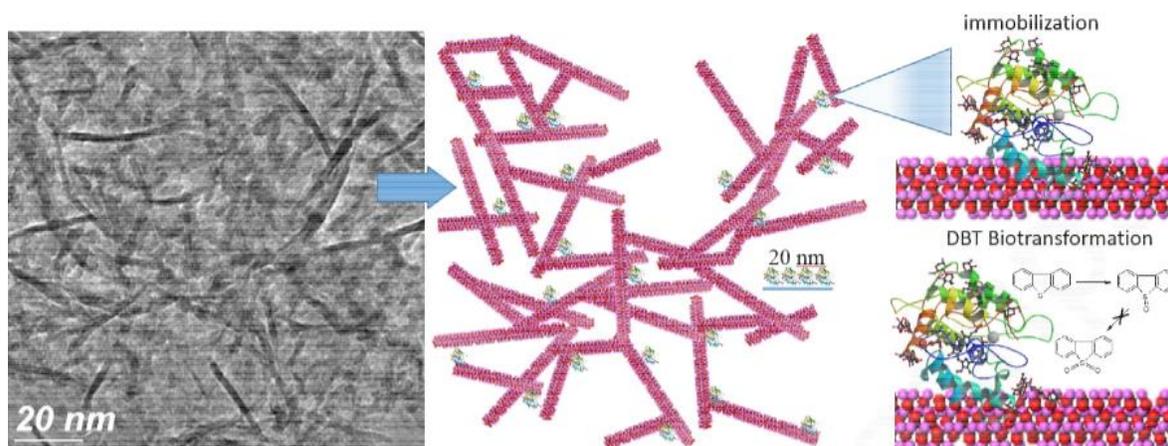
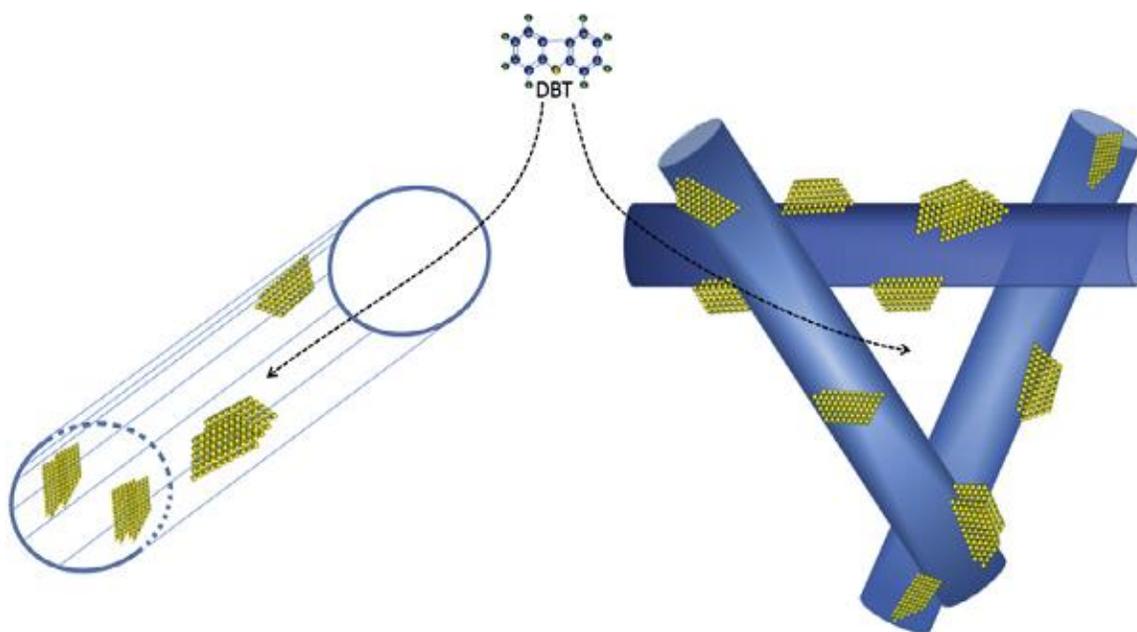


Figura 5. Micrografía y esquema de la inmovilización de la CPO en los nanorods de alúmina para la biotransformación de DBT (Juarez-Moreno, et al., 2015)

Posteriormente se utilizaron estos materiales para soportar catalizadores de HDS, obteniendo mayor actividad catalítica con los nanobastones como soportes, que con la alúmina comercial en bulto. Se determinó que tienen una gran cantidad de sitios Lewis en forma oxidada o

sulfurada sobre la superficie. A su vez, se estudió el grado de apilamiento de los catalizadores sobre los soportes y se confirmó la homogeneidad de la fase activa (estado sulfuro) por toda la superficie. Se propuso un esquema representativo (esquema 3) de la interacción de los reactivos (moléculas de DBT) con los nanobastones soportando los catalizadores, debido a que el material forma redes entrelazadas la accesibilidad a los reactivos se facilita sustancialmente a comparación de un material con otro tipo de poros. (Díaz de León, et al., 2015)



Esquema 3. Representación de la accesibilidad de la molécula de DBT entre 2 materiales porosos. Izquierda, difusión de los reactivos en el poro para poder alcanzar la fase activa y después salir como producto. Derecha, accesibilidad de los reactivos sobre la superficie del material. Tomada y adaptada de (Díaz de León, et al., 2015)

Debido a los excelentes resultados reportados en los trabajos antes descritos y a que hasta el momento no se han presentado trabajos que utilicen los nanobastones de alúmina como soporte de catalizadores de NiMo y CoMo para HDS. En esta tesis se analizará el efecto de utilizar las redes entrelazadas de nanobastones de alúmina en la actividad y selectividad de catalizadores CoMo y NiMo. Además, se realizarán las caracterizaciones que nos permitan correlacionar sus propiedades catalíticas con las propiedades fisicoquímicas.

Capítulo II. Hipótesis

Las redes entrelazadas de nanobastones de alúmina funcionarán como soporte efectivo para catalizadores de Ni-Mo y Co-Mo para reacciones de HDS, debido a un aumento en la dispersión y facilidad de interacción con las moléculas a sulfurar

Capítulo III. Objetivos

General

- Estudiar las propiedades de los catalizadores CoMo y NiMo soportados sobre nanobastones de alúmina y verificar su actividad catalítica en reacciones de HDS

Particulares

- Sintetizar los nanobastones de alúmina con el método reportado por (Díaz de León, et al., 2014).
- Caracterizar los soportes por HR-TEM para verificar la obtención de los nanobastones.
- Preparar catalizadores CoMo y NiMo por el método de llenado de poro.
- Caracterizar los catalizadores CoMo y NiMo con: análisis de fisisorción de nitrógeno, EDS, XPS, Uv-vis y HR-TEM.
- Evaluar la actividad catalítica de los materiales en reacciones de HDS.
- Encontrar una correlación entre la actividad catalítica y las propiedades de los soportes.

Capítulo IV. Materiales y métodos

Síntesis de los soportes

Se prepararon una serie de soportes de alúmina (apéndice A) siguiendo los pasos principales que se presentan a continuación:

Los soportes de alúmina se prepararon por el método de síntesis sol-gel (Díaz de León, et al., 2014) utilizando como SDA, el reactivo Pluronic - P123 (p.m. 5800 mol⁻¹). Se disolvieron 10 mL de aluminio-tri-sec-butóxido (Sigma Aldrich, 97%) y 1 g de P123 en 166 mL de 2-propanol (Sigma Aldrich, 98%), dicha solución se mantuvo a 0°C bajo agitación vigorosa (250 rpm) por 2 h.

Asimismo, se preparó la solución de hidrólisis, la cual contenía 11.5 mL de agua des-ionizada y 0.57 mL de HNO₃ (Sigma Aldrich, 70%); una vez pasadas las 2 h de reposo de la solución de 2-propanol, se le agregó por goteo lento la solución de hidrólisis. La agitación se detiene en cuanto terminó el goteo, y se dejó en reposo a 0°C durante 24 h, pasado el tiempo de reposo. El gel que se formó se vació en un cristizador, y se puso a secar en una plancha a 70 °C. La muestra se retira hasta que se encuentre completamente seca y se haya formado un sólido blanco (alrededor de 48 h). Pasado el tiempo de secado, se procede a lavar la muestra [£] con 200 mL de una solución 50% V/V agua desionizada y 50% 2-propanol; se realizaron 3 lavados con agitación a cada muestra para remover el exceso de surfactante, posteriormente se pone a secar la muestra en una plancha a 90 °C. Finalmente las muestras se calcinaron en una mufla en atmósfera de aire a 500 °C por 4 h con una rampa de 1 °C min⁻¹.

[£] Se realizaron pruebas de lavado con soluciones 100% agua y 50% V/V de etanol y agua. El lavado con 2-propanol dio mejores resultados a simple vista, ya que después de calcinado no se obtenía un soporte totalmente blanco. Se decidió realizar los lavados con la solución 50% V/V agua y 2-propanol.

Preparación de los catalizadores

Los catalizadores de NiMo y CoMo fueron preparados por el método de llenado de poro. Para el catalizador NiMo se agregaron 0.3286 g de Heptamolibdato de amonio (HMA) hexahidratado ($(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), 0.2431 g de Nitrato de Níquel hexahidratado (NNiH) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), 0.246 g de Ácido Cítrico (Jalmek, 99.5%), 1 gramo de soporte (nanorods de alúmina) y 0.6 mL de agua desionizada. La concentración de HMA fue calculada tal que tuviéramos un 17% en peso final de Mo, mientras que el Níquel fue calculado tal que tuviéramos una relación atómica nominal $r = \text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ igual a 0.31 (~4% en peso final). Para la preparación, primero se agregó el HMA y se disolvió en el agua, una vez disuelto se agregó el NNiH, el ácido cítrico, y finalmente el soporte, procurando homogenizar la muestra sin aplastar los granos.

Para el catalizador CoMo se agregaron 0.3286 g de HMA, 0.2434 g de Nitrato de Cobalto (NCo) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 98%), 0.4920 g de Ácido Cítrico, 1 gramo de soporte (nanorods de alúmina) y 0.6 mL de agua desionizada. La concentración de HMA fue calculada tal que tuviéramos un 17% en peso final de Mo, mientras que el Cobalto fue calculado tal que tuviéramos una relación atómica nominal $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ igual a 0.31 (~4% en peso final). Para la preparación, primero se agregó el HMA y se disolvió en el agua, una vez disuelto se agregó el NCo, el ácido cítrico, y finalmente el soporte, procurando homogenizar la muestra sin aplastar los granos.

La muestra se dejó en reposo durante 24 h tapada a temperatura ambiente y posteriormente se destapó para secarse durante 24 h. Finalmente, la muestra se calcinó a 450° C por 4 h con una rampa de 1° C min⁻¹.

Previo a las pruebas catalíticas, los catalizadores fueron sulfurados *ex-situ* en un reactor de flujo en forma de U, para cada reacción se sulfuraron ~0.25 g de catalizador (con tamaño de partícula entre 100 y 120 mallas) a 400 °C por 4 h con una rampa de 10 °C min⁻¹, y una mezcla de H₂S/H₂ (15% H₂S) en un flujo total de 44.4 cm³ min⁻¹.

Evaluación de la actividad catalítica (HDS de DBT)

Se probaron los 2 catalizadores preparados, y 2 catalizadores industriales (CoMo STARS y NiMo Chino) en la HDS del DBT en un reactor batch tipo Parr. Para poder comenzar la reacción se realizaron los siguientes pasos de preparación:

1. Se midieron 100 mL de hexadecano.
2. De los 100 mL anteriormente mencionados, se vaciaron 20 en un vaso de precipitados y posteriormente se taró en una balanza analítica.
3. Se vació el catalizador previamente sulfurado en el vaso de precipitados con hexadecano tarado, y se pesó el catalizador.
4. Se agregó el hexadecano con catalizador al vaso del reactor, procurando que el catalizador no tuviera contacto directo con el aire, se realizaron lavados con los 80 mL de hexadecano restantes, vaciando así los 100 mL completos en el vaso del reactor.
5. Se consideraron 500 ppm de S provenientes del DBT (~0.2261 g) y se agregaron al vaso del reactor.
6. Se colocó el vaso en el reactor (previamente lavado) asegurándolo con la corona de seguridad y el cinturón de seguridad.
7. Se aseguraron todas las conexiones (presión, temperatura, flujo de refrigerante, desfogue, etc.) y se posicionó el calefactor.
8. Se cerraron todas las válvulas, y se evacuó la línea de muestreo con Nitrógeno.
9. Se presurizó el reactor con Nitrógeno (~200 psi) para verificar fugas y posteriormente se elevó la temperatura a 320 °C
10. Una vez estabilizado el reactor, se desfogó la presión de Nitrógeno hasta ~68 psi, se presurizó hasta 800 psi con Hidrógeno y se inició la agitación a 700 rpm.
11. A partir del momento en que se presuriza con Hidrógeno, se comienza a contar el tiempo de reacción y se empieza el muestreo.

Muestreo

1. Para realizar el muestreo, primero se verifica que la Válvula de Muestreo (VM) y la Válvula de Entrada al Reactor (VER) estén cerradas.
2. Se abre la Válvula de Nitrógeno (VN) y la VM para limpiar la línea de muestreo, se cierran ambas válvulas.
3. Se abre la Válvula de Hidrógeno (VH) y se abre VER hasta aumentar la presión entre 15 y 30 psi, se cierran ambas válvulas.
4. Se despresuriza la línea abriendo VM.
5. Posteriormente y con mucho cuidado se abre VER, colocando un vial en la salida de VM. Se calcula un volumen aproximado de 0.5 ml.
6. Se realizó un muestreo inicial (en el momento que se mete el H₂) llamado muestra 0, posteriormente se hizo muestreo a los minutos 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 y 240.

Capítulo V. Técnicas de caracterización

Análisis de fisisorción de Nitrógeno

Una de las técnicas de caracterización más utilizada para materiales porosos es la fisisorción de nitrógeno. Con esta técnica se puede obtener información de las características texturales del material, tales como área específica, volumen de poro, distribución de tamaños de poro, entre otras. Uno de los fenómenos que está involucrado en el proceso de fisisorción es la adsorción en multicapas, para el cual, el modelo BET (Brunauer, Emmet y Teller) es uno de los más utilizados al describir estas interacciones (Carballo Suárez, s.f.). Las principales consideraciones sobre las que yace la teoría BET son:

- Las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles (Fuerzas de Van der Waals)
- Cuando la presión iguala a la presión de saturación del vapor, el adsorbato se condensa sobre la superficie del sólido (adsorbente).
- El calor de adsorción ΔH_{ads} está entre 8 – 20 KJ/mol.
- La capacidad de formación de una monocapa. (Fuentes & Díaz, 2003)

Se utilizó un equipo Micromeritics Tristar 3020 II Plus para el análisis, y con ayuda de su software de asistencia fue obtenida la información deseada (utiliza el método BET y el método BJH para realizar el cálculo de área superficial y volumen de poro respectivamente)

Para la realización de este experimento, fue necesario introducir aproximadamente 0.25 g de muestra a una celda especial para el equipo, se desgasificó la muestra a 250 °C por 4 h en vacío en un equipo Quantachrome FloVac Degasser. Cuando la muestra ya está desgasificada, se fija la celda en el sistema de fisisorción, se introducen los datos correspondientes en el software, y se corre el análisis.

Espectrofotometría UV-Vis

Dentro de las determinaciones que se realizan habitualmente en el laboratorio, existen análisis ópticos capaces de darnos información indispensable sobre la muestra, estos análisis utilizan medidas de energía radiante ya sea transmitida, absorbida o reflejada. Estas medidas se determinan a través de técnicas fotométricas, las cuales tienen su fundamento en las interacciones de las radiaciones electromagnéticas sobre la materia.

Muchos compuestos absorben luz en las regiones visibles o ultravioleta del espectro y esta propiedad puede utilizarse para determinar ciertas características de la muestra, como el Band Gap, espesor, rugosidad, etc. La interacción con la luz dependerá tanto del tipo de compuesto como de la longitud de onda de la luz empleada. Por eso se utiliza luz monocromática, es decir luz con una longitud de onda definida que puede aislarse a partir de la luz blanca por medio de un monocromador.

La intensidad del haz con el que interactúa la muestra, debe de ser igual a la suma de la intensidad del haz transmitido, absorbido y reflejado. Y también puede ser expresada de la siguiente manera:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R$$

Otra forma de representar la ecuación anterior es:

$$T + A + R = 1$$

en donde T, A y R representan respectivamente la fracción de luz que es transmitida, absorbida o reflejada por un material. (Callister & Bethwisch, 2014)

Para nuestros materiales, se utilizó la espectrofotometría UV-Vis para determinar las características ópticas y electrónicas (con ayuda de la Energía de Borde) del material. El análisis UV-Vis, en sus mejores casos puede barrer longitudes de onda que van desde el ultravioleta lejano hasta el infrarrojo cercano (200 - 1100 nm). Para seleccionar la longitud de onda deseada, se utiliza un prisma o un monocromador y una rejilla de difracción.

Se utilizó un equipo Avantes AvaSpec, primero se calibró el equipo con óxido de magnesio (MgO), se utilizó un porta muestra especial para el colector, en donde se colocaba un poco de la muestra (polvo) en la parte superior del dispositivo y se insertaba en la zona de análisis. El muestreo se realizó en modo de absorbancia. Para obtener la información sobre la Energía de borde de las muestras utilizamos la gráfica de Tauc. (Shimadzu, s.f.)

HR-TEM

El microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM por sus siglas en inglés) es uno de los principales instrumentos utilizados para la caracterización morfológica de una muestra. El TEM utiliza un haz de electrones y una serie de lentes electromagnéticas (figura 6) para enfocar la muestra consiguiendo una resolución de hasta 0.1 nm. Según las leyes de la óptica, es imposible formar una imagen de un objeto de dimensiones inferiores a la mitad de la longitud de onda de la luz empleada para observarlo.

Tomando en cuenta el criterio de Rayleigh, que para fines prácticos nos dice que la resolución que obtendremos es igual a la mitad de la longitud de onda de la luz que utilizemos, dado que el intervalo de longitudes de onda de la luz visible comienza alrededor de 400 nm (4×10^{-7} m), no es posible ver algo que mida menos de 200 nm (2×10^{-7} m), es por eso que se recurre al uso de electrones para poder estudiar muestras a escala nanométrica, en donde la resolución dependerá de la energía a la que se aceleren los electrones. (Williams & Carter, 2009)

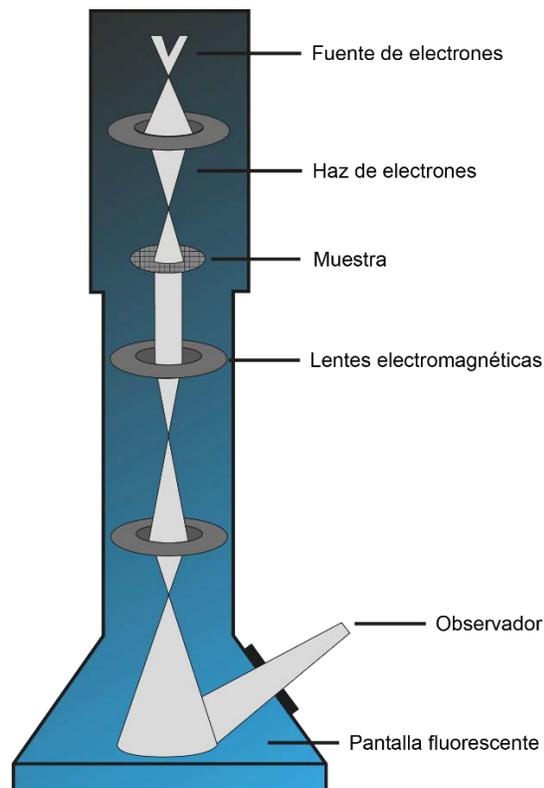


Figura 6. Esquema de la estructura principal de un microscopio electrónico de transmisión. Imagen modificada y adaptada de (nobelprize.org, 2015)

El microscopio que se utilizó para el análisis de las muestras fue un JEOL 2010 (200kV). Dada la naturaleza de las muestras (polvo), se dispersó una pequeña cantidad de los materiales en etanol, poniéndolos en baño de ultrasonido. Cuando el material se dispersó homogéneamente en el etanol, se tomó una gota de la solución y se colocó sobre una rejilla de cobre recubierta de carbón amorfo y se puso a secar. Posteriormente se introdujo la rejilla al microscopio y se realizaron las mediciones con diferentes magnificaciones.

EDS

La espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés), es una técnica complementaria de caracterización que, en este caso particular, se utiliza en conjunto con microscopía electrónica para conocer la composición química (elemental) de una muestra, podemos obtener valores de porcentaje de composición, aunque en realidad es un análisis cualitativo, y principalmente se usa como control para verificar que no haya contaminantes en nuestro material.

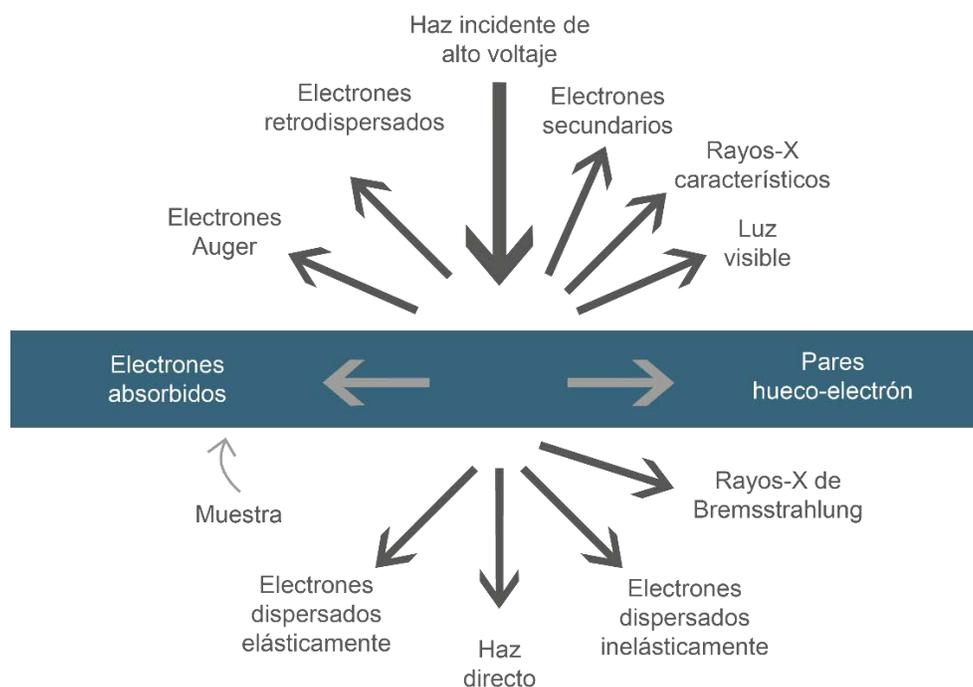


Figura 7. Señales obtenidas al hacer incidir un haz de electrones de alto voltaje sobre una muestra. Imagen adaptada de Williams & Carter (2009)

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, existen diferentes señales emitidas (figura 7), que pueden ser aprovechadas para estudiar la naturaleza del material. Una de las señales emitidas son los rayos X característicos, en los que se basa el principio de funcionamiento de ésta técnica. Los rayos X son colectados por un detector basado en un semiconductor, que a su vez genera pulsos de voltaje proporcionales a la energía de los rayos X; los pulsos son procesados a señales específicas para el controlador de la computadora, y las cuentas en los canales de energía pueden ser representadas visualmente en un espectro en el ordenador (figura 8).

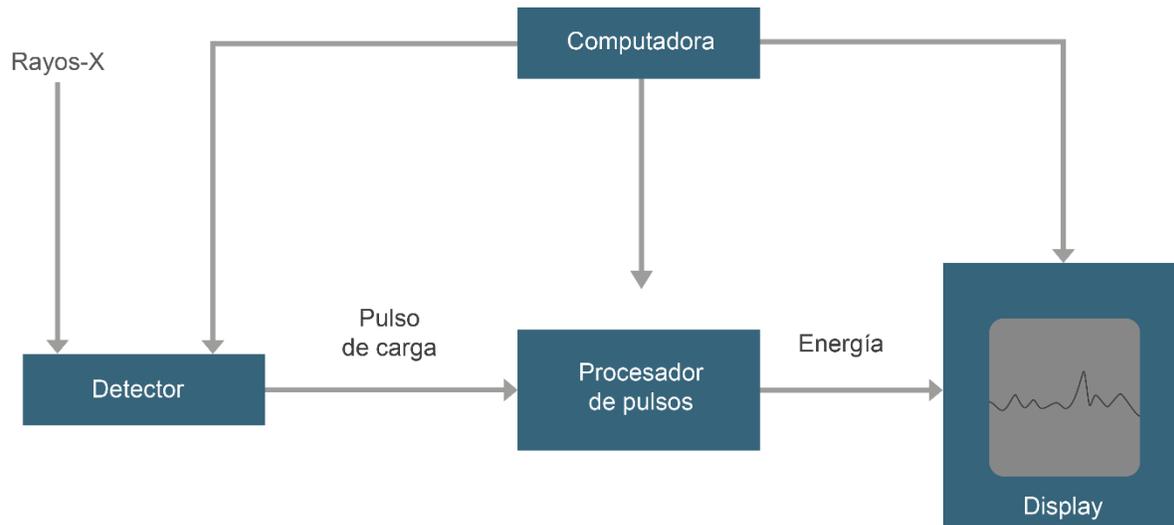


Figura 8. Diagrama esquemático de los componentes de un sistema de EDS. Imagen adaptada de Williams & Carter (2009)

Para el análisis de EDS se utilizó el microscopio JEOL JSM-5300 equipado con el detector de rayos X. Las muestras no requirieron preparación previa, se fijaron sobre una cinta de doble vista de carbono y se introdujeron al microscopio para su análisis.

XPS

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS por sus siglas en inglés), es una técnica de caracterización utilizada para realizar análisis superficiales de algún material, principalmente, para determinar la composición química de la muestra en la superficie.

La base para el funcionamiento de esta técnica son los rayos-X, los cuales son rayos-X monoenergéticos y suaves, provenientes de una fuente de Magnesio o Aluminio (Mg K α 1253.6 eV o Al K α 1486.6 eV). Dada la naturaleza de la técnica, el análisis tiene un alcance superficial (<10 nm), los rayos-X irradian a la muestra, provocando que los fotones interaccionen con los átomos de la superficie (figura 9), causando emisión de electrones por efecto fotoeléctrico. El detector de electrones, analiza la energía cinética (KE) de los mismos, energía que está dada por:

$$KE = h\nu - BE$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón y BE es la energía de enlace del orbital atómico de donde proviene el electrón. (F. Moulder, et al., 1992)

Como resultado del análisis, se obtiene un espectro que representa el número de cuentas (número de electrones detectados por segundo) contra la energía de enlace de los mismos electrones, cada elemento se encuentra tabulado ya que poseen energías de enlace características, de este modo, es posible determinar la composición química de la muestra. Debido a que los electrones tienen que viajar hasta el detector, es necesario contar con condiciones de ultra alto vacío (< 10⁻⁹ Torr), y por esa misma razón solamente es posible analizar muestras sólidas.

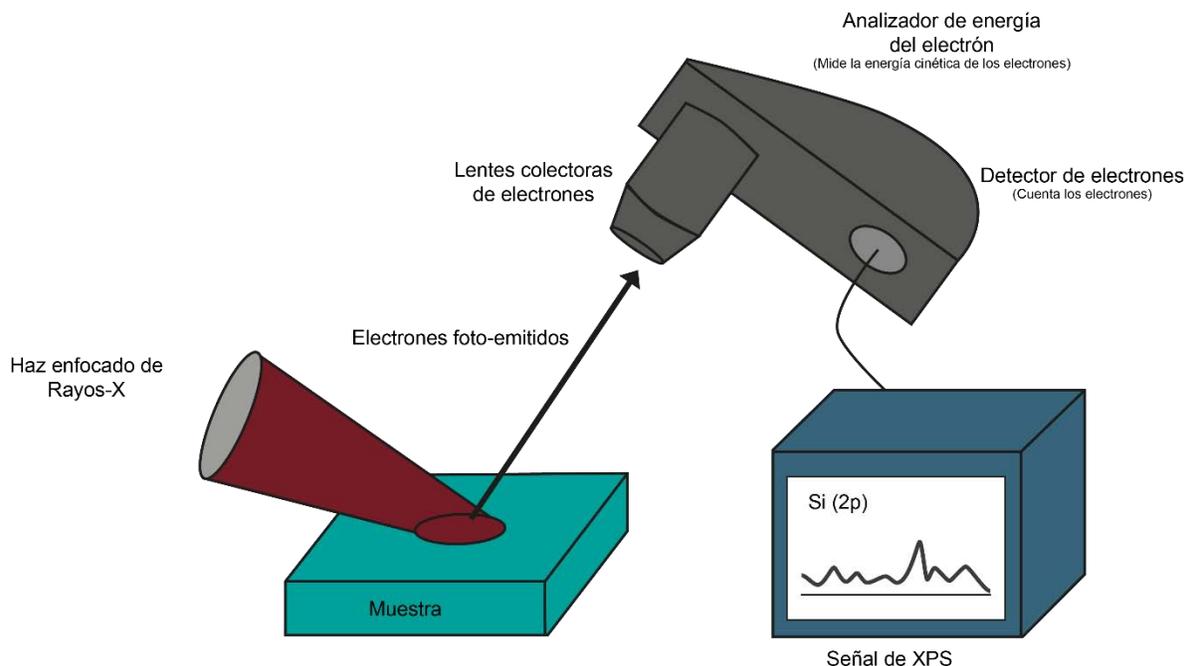


Figura 9. Componentes principales de un sistema de XPS. Imagen adaptada y modificada de www.wikipedia.org

El equipo empleado para realizar el análisis de XPS fue un Riber LDM-32, utilizando una fuente de aluminio. Para analizar las muestras (CoMo y NiMo Al-NR-1) tuvieron que ser sulfuradas ex-situ bajo las condiciones mencionadas en la sección de preparación de catalizadores, pero en esta ocasión el reactor se sometió a vacío después de la sulfuración ya que las muestras se desgasicaron. Se adaptó un dispositivo especial a la cabeza del reactor (válvula) para evitar el contacto del aire con las muestras. El dispositivo consistía en una serie de válvulas y sellos metálicos que se introducen en las entradas de la cabeza del reactor. Posterior a este proceso se adaptó un módulo especialmente diseñado para meter la muestra a la cámara de introducción de equipo con la finalidad de evitar su contaminación al contacto con el ambiente. El módulo consistió en una cámara de acrílico para atmósfera inerte con guantes y flujo de Argón.

Cromatografía de gases

La cromatografía de gases (CG) es una técnica analítica de separación utilizada comúnmente para análisis de rutina y control en una gran variedad de áreas. La CG es la técnica cromatográfica que ofrece mejor poder de resolución para compuestos orgánicos volátiles. El fundamento de esta técnica recae en las diferencias en volatilidad y solubilidad de la mezcla de los solutos a separar. (Valcárcel Cases & Gómez Hens, 1988)

Para realizar el análisis, se hace pasar el analito (líquido) con ayuda de una jeringa a través de un inyector caliente, en cuyo interior se evapora rápidamente. El vapor es arrastrado por el gas portador hasta la salida del detector, pasando a través de la columna tubular, donde se produce la separación (figura 10). El gas debe ser químicamente inerte, y no debe de interaccionar con el analito ni con la columna. Las columnas generalmente están fabricadas de SiO_2 y recubiertas con poliimida y tienen que ser largas (~ 100 m) y estrechas (entre 0.1 y 0.53 mm).

La principal limitación de la CG es la labilidad térmica de los solutos, por lo que la columna debe estar lo suficientemente caliente para que los solutos alcancen una presión de vapor adecuada y eluyan en un tiempo razonable, ya que la separación se basa en la distinta velocidad de los solutos a su paso por la columna.

El cromatógrafo utiliza un detector de ionización de llama, en donde el eluato se quema en una mezcla de H_2 y aire, provocando que los átomos de carbono produzcan radicales CH , que producen iones CHO^+ . Los cationes que se producen en la llama, conducen la corriente eléctrica desde la punta del quemador (ánodo) a un colector catódico. La señal eléctrica que se genera, se amplifica y se registra/integra en la computadora. La respuesta a los compuestos orgánicos es directamente proporcional a la cantidad de soluto en siete órdenes de magnitud. (C. Harris, 2003)

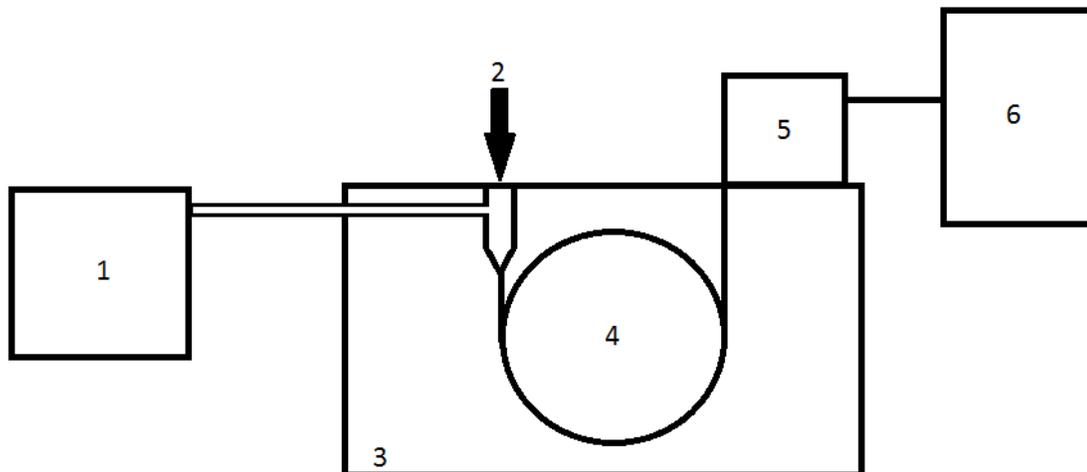


Figura 10. Esquema básico de un CG. (1) Sistema de suministro de gas portador, (2) Sistema de inyección de la muestra, (3) Horno, (4) Columna, (5) Detector, (6) Ordenador. Imagen modificada y adaptada de (Valcárcel Cases & Gómez Hens, 1988)

Para el análisis de nuestras muestras, se utilizó un CG 7890AGC SYSTEM, Agilent Technologies. Las muestras obtenidas en las reacciones, fueron introducidas directamente al CG para que el análisis pudiera ser efectuado.

Capítulo VI. Resultados y discusión

Resultados del análisis de fisisorción de N₂

Se obtuvieron soportes con área superficial desde 153 m²·g⁻¹ hasta 340 m²·g⁻¹ como máximo. Se decidió utilizar el material que se describe a continuación, el cual llamaremos **Al-NR-1**, debido a que sus propiedades se encuentran en el rango promedio de todos los soportes sintetizados. En la tabla 1 podemos encontrar resumidas las características texturales de los catalizadores soportados y el soporte utilizado.

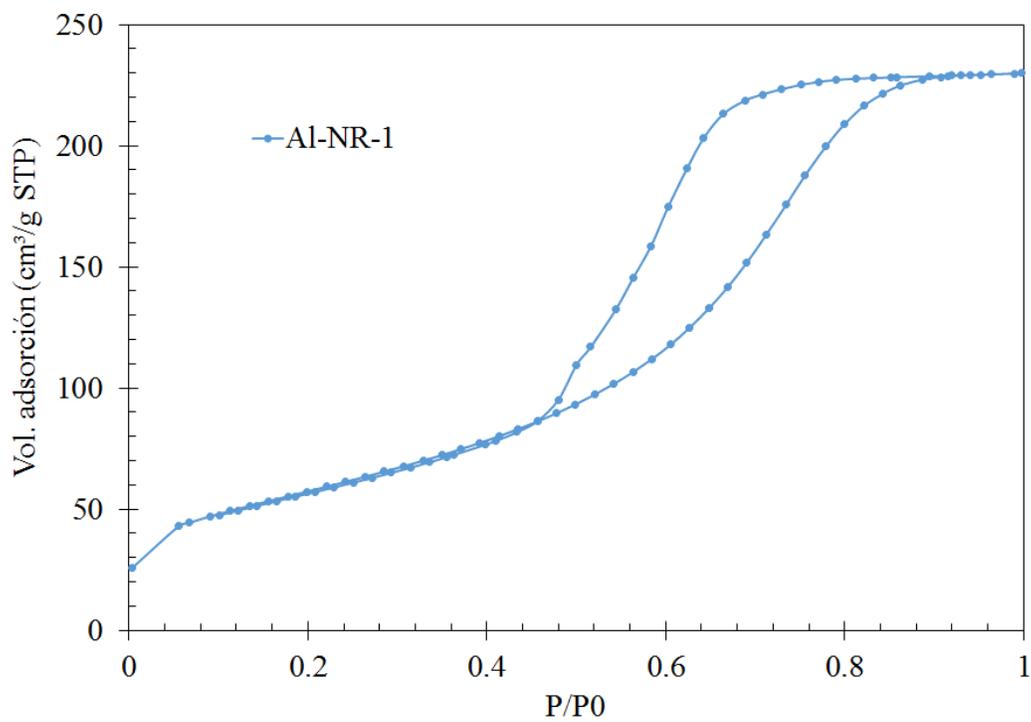
<i>Material</i>	<i>A_S (m²·g⁻¹)</i>	<i>V_P (cm³·g⁻¹)</i>	<i>T̄_P (nm)</i>
<i>Al-NR-1</i>	207.2	0.36	4.4
<i>CoMo</i>	146.6	0.24	4.6
<i>NiMo</i>	140.9	0.23	4.9

Tabla 1. Resumen de características texturales del soporte y los catalizadores

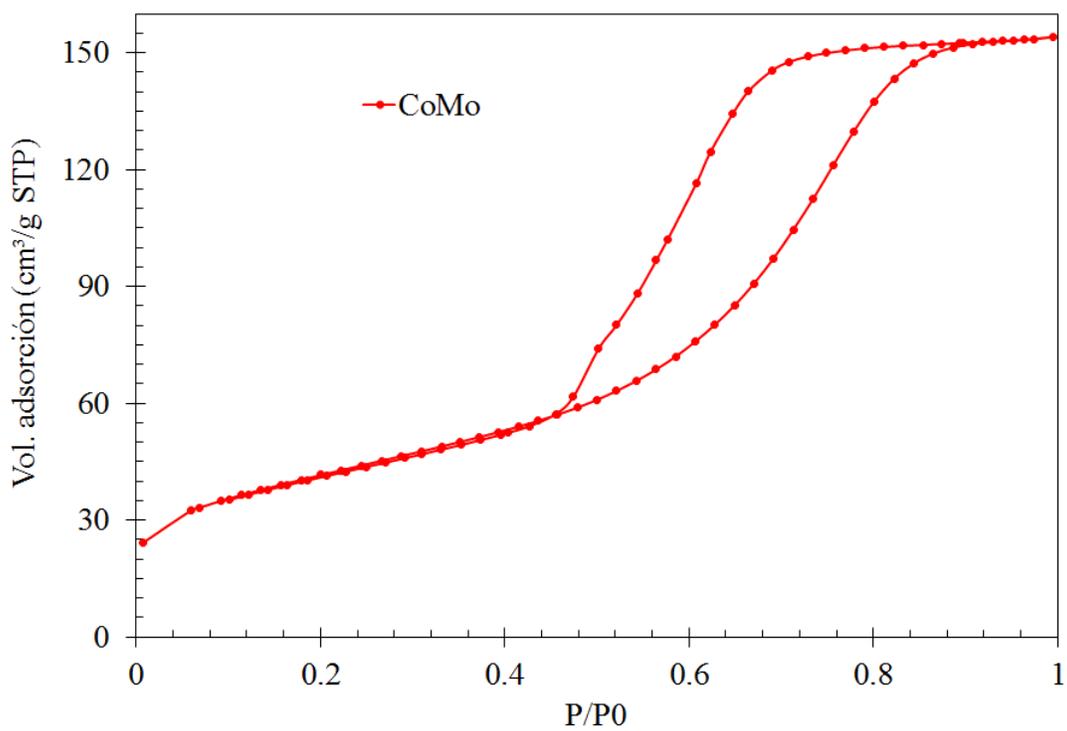
En donde A_S, V_P y T̄_P representan Área superficial, Volumen de poro y Tamaño promedio de poro respectivamente

En las gráficas 1-3 podemos observar las isotermas de adsorción-desorción de las muestras, que corresponden a isotermas de tipo IV de acuerdo con la clasificación IUPAC/BDDT, lo cual podemos corroborar con las gráficas de distribución de tamaño de poro, ya que tenemos un material mesoporoso (entre 2 y 50 nm). Con respecto a los ciclos de histéresis, tenemos ciclos del tipo H2, los cuales corresponden a materiales porosos, en donde los poros se encuentran interconectados. Como el tamaño de los poros es irregular, si se encuentran conectados poros de diferentes tamaños, la desorción será diferente a la adsorción, ya que se generan “cuellos de botella” entre los poros. (Sing, et al., 1985)

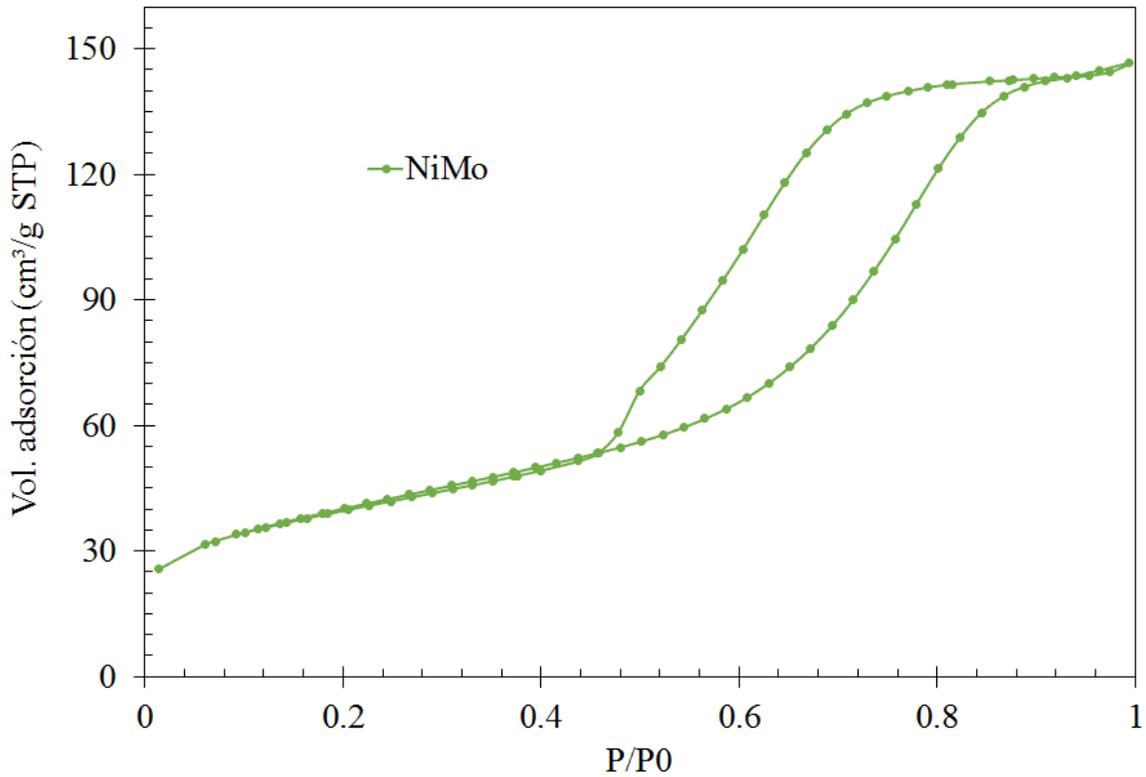
La condensación capilar (lazo de histéresis) para las tres muestras comenzó a una presión relativa de 0.45. Dada la similitud de las propiedades entre las 3 muestras, podemos decir que después de sintetizar los catalizadores, el soporte conservó sus propiedades texturales después de sintetizar los catalizadores. Más adelante en este trabajo, se corrobora la presencia de los nanobastones en los 3 soportes.



Gráfica 1. Isoterma de adsorción-desorción de N₂ del soporte Al-NR-1.

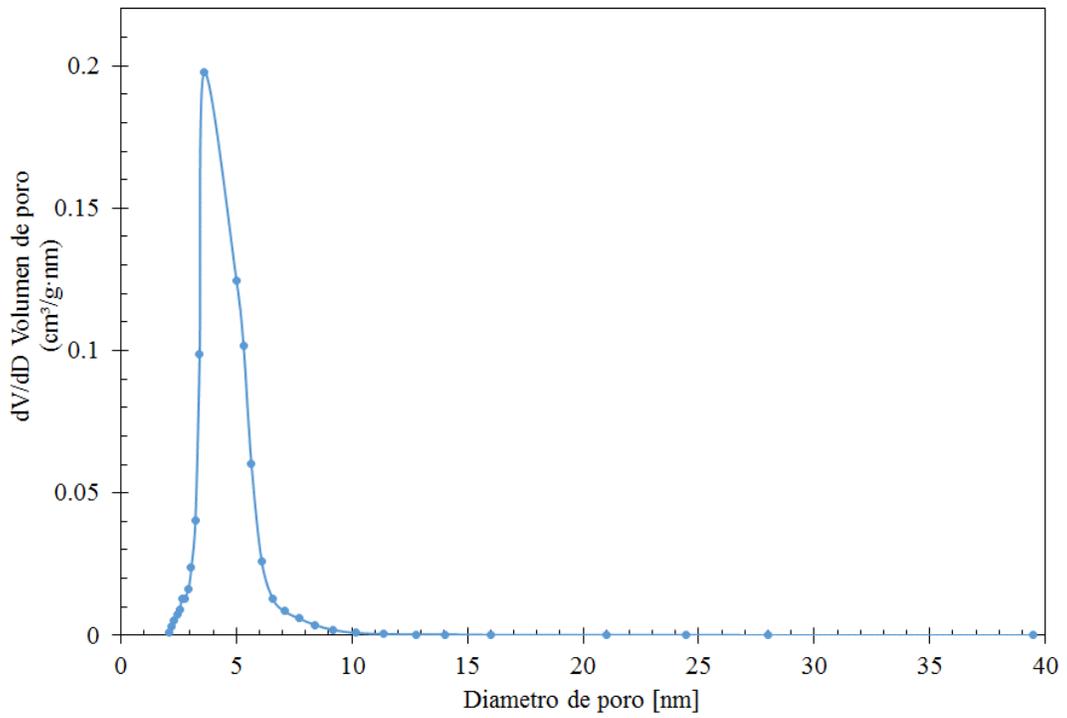


Gráfica 2. Isoterma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador CoMo.

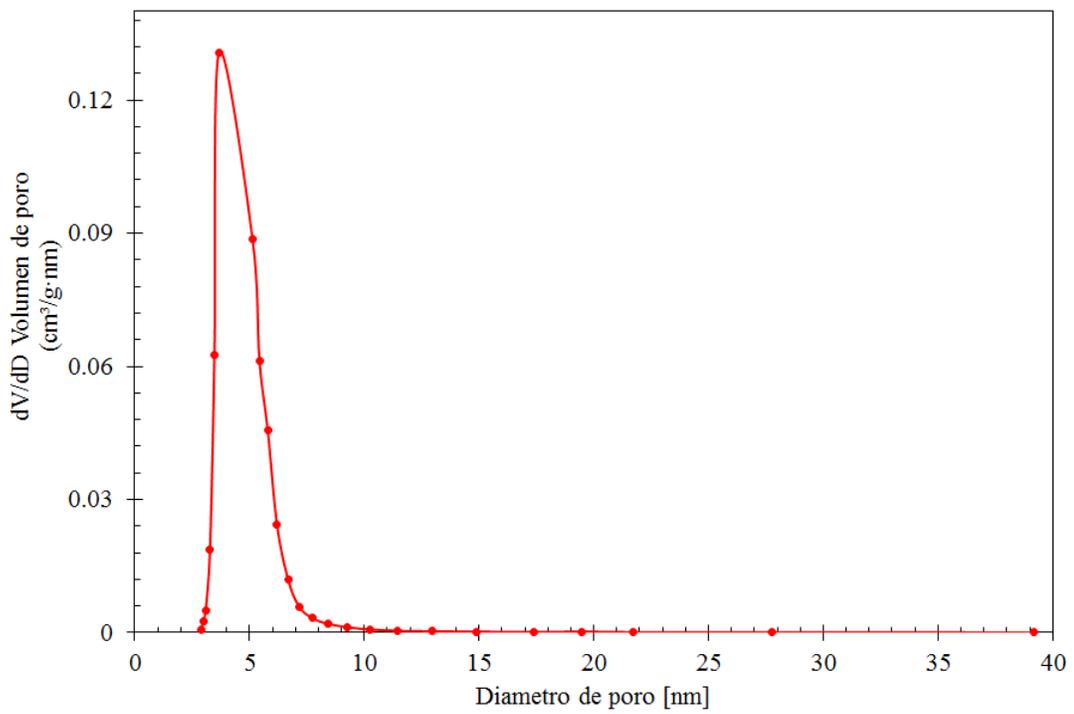


Gráfica 3. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador NiMo.

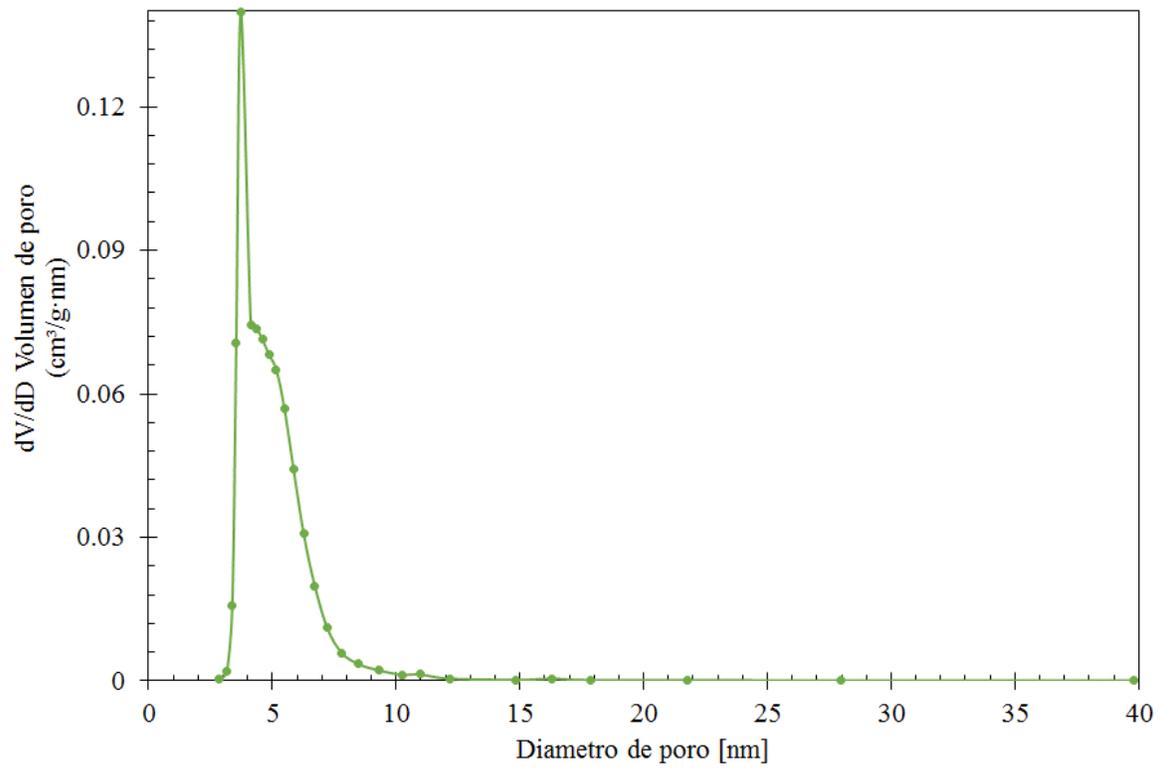
En cuanto a la distribución de poro, se obtuvieron las gráficas 4-6. Para el soporte Al-NR-1 (gráfica 4) podemos observar un pico bien definido en 3.6 nm con un volumen de poro promedio de $0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, para el catalizador CoMo (gráfica 5) podemos observar un pico bien definido en 3.66 nm con un volumen de poro promedio de $0.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, y para el catalizador NiMo (gráfica 6) podemos observar un pico bien definido en 3.7 nm con un volumen de poro promedio de $0.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, también podemos observar un hombro ubicado en 4.1 nm.



Gráfica 4. Distribución tamaño de poro del soporte Al-NR-1



Gráfica 5. Distribución tamaño de poro del catalizador CoMo



Gráfica 6. Distribución tamaño de poro del catalizador NiMo

Resultados EDS

En los análisis de EDS de los soportes, pudimos observar que efectivamente sólo aparecían el aluminio y el oxígeno, corroborando la composición del soporte (figura 11). En cuanto a la cuantificación, el aluminio tuvo un valor de 61% en peso, mientras que el oxígeno obtuvo un valor de 39% en peso, lo cual implica un aumento en la cantidad de aluminio superficial y una deficiencia de oxígeno superficial en comparación con la relación estequiométrica. Este resultado se correlaciona con el carácter de semiconductor del material.

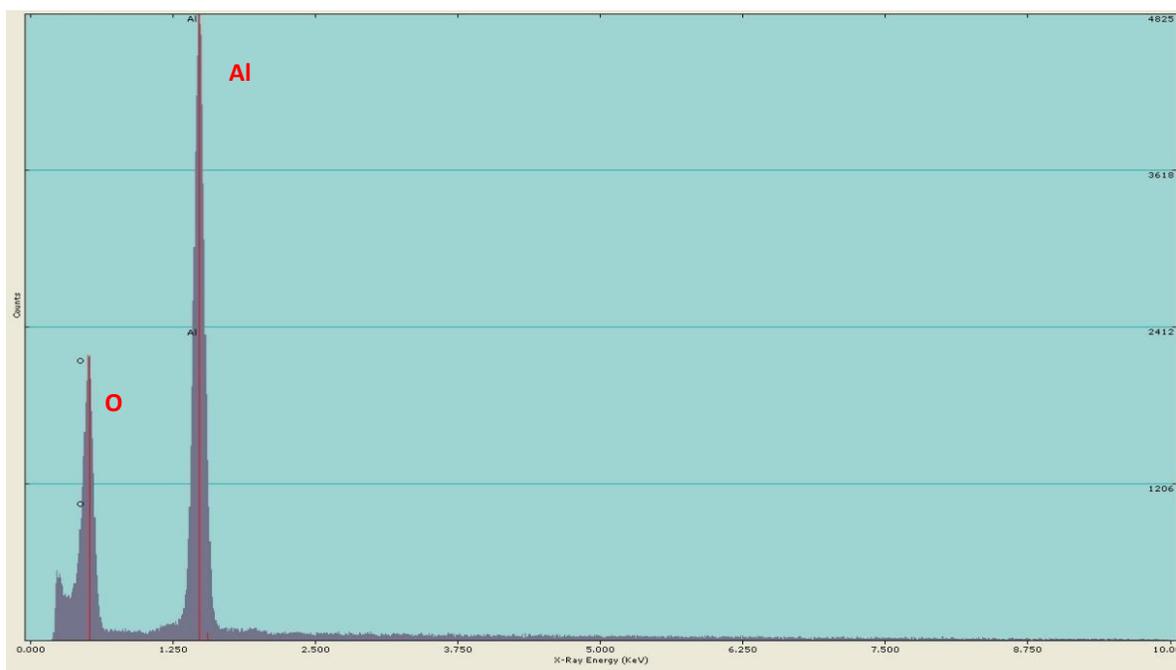


Figura 11. Espectro de EDS del soporte Al-NR-1.

Para los catalizadores, los valores de porcentaje en peso se muestran en la tabla 2:

Catalizador	Al	O	Co	Mo	Ni
CoMo	38.77	39.04	8.08	14.11	/
NiMo	36.87	38.91	/	15.63	8.59

Tabla 2. Resumen de valores de porcentaje en peso para los catalizadores.

En la cuantificación porcentual del molibdeno, tenemos una desviación de 2.9% y 1.4% con respecto a los valores teóricos propuestos para los catalizadores de CoMo y NiMo respectivamente (figuras 12 y 13). Estos resultados validan la exactitud del método de impregnación por llenado de poro en cuanto al Mo, sin embargo, los datos obtenidos para el Co y el Ni difieren de los cálculos realizados inicialmente. Esto se debe a que el análisis es superficial y los metales están completamente depositados en la superficie por la naturaleza del material, lo que hace que los porcentajes salgan más altos.

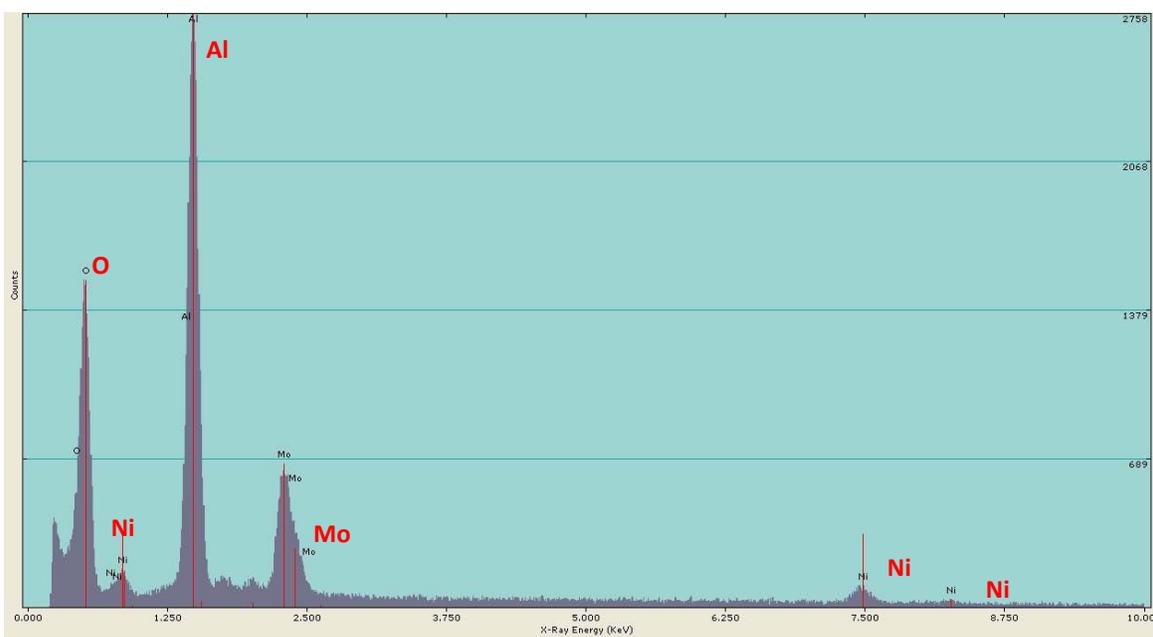


Figura 12. Espectro de EDS del catalizador NiMo.

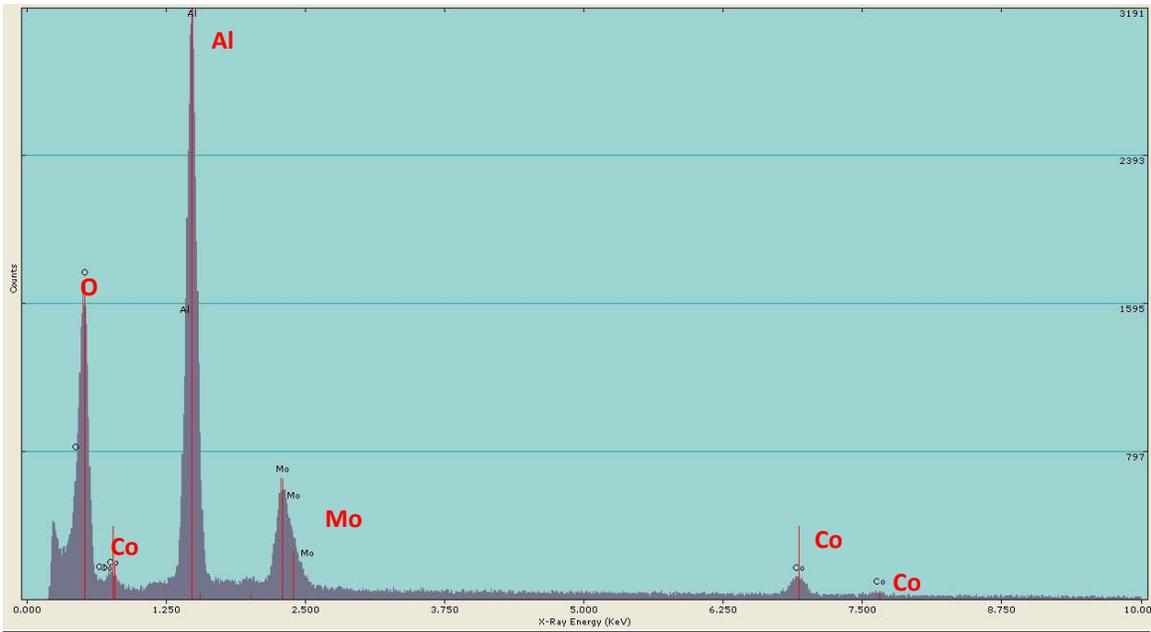


Figura 13. Espectro de EDS del catalizador CoMo.

Resultados de espectrofotometría Uv-Vis

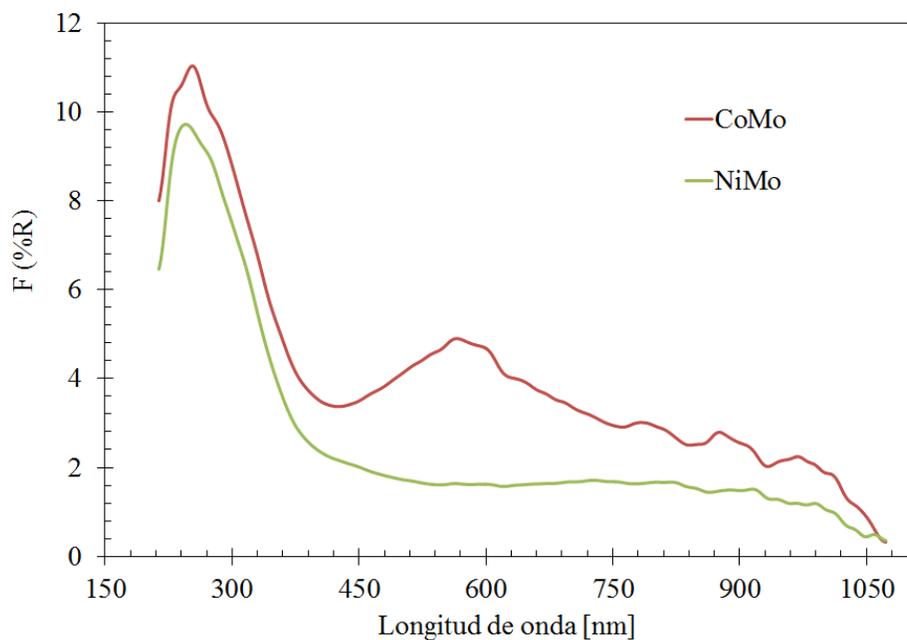
Se obtuvieron los espectros de Reflectancia Difusa de los catalizadores CoMo y NiMo, los cuales están representados en la gráficas 7 y 8. Podemos observar que en los espectros de ambos catalizadores, tenemos un pico de absorción alrededor de 250 nm. Diversos autores han reportado que entre los 200 y 400 nm se puede registrar la banda de absorción de la transferencia de carga del ligante-metal ($O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$), registrando que las bandas de absorción entre 230-280 nm corresponden a las especies tetraédricas de Mo, mientras que las bandas de absorción entre 280-330 nm corresponden a las especies octaédricas de Mo (Calderón-Magdaleno, et al., 2014) (Gutiérrez-Alejandre, et al., 2015) (Nava, et al., 2009) (Altamirano Sánchez, 2005). Por lo tanto, la banda que se registra en la gráfica 7 alrededor de 250 nm para ambos catalizadores, corresponde a la transferencia de carga ligante-metal ($O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$), y esta banda de absorción nos indica la presencia de especies tetraédricas de Mo.

En el espectro correspondiente al catalizador CoMo, podemos observar otra banda de absorción aproximadamente a 580 nm, la cual corresponde a los iones de Co^{2+} en coordinación tetraédrica como han reportado varios estudios (Altamirano Sánchez, 2005) (Nava, et al., 2009)

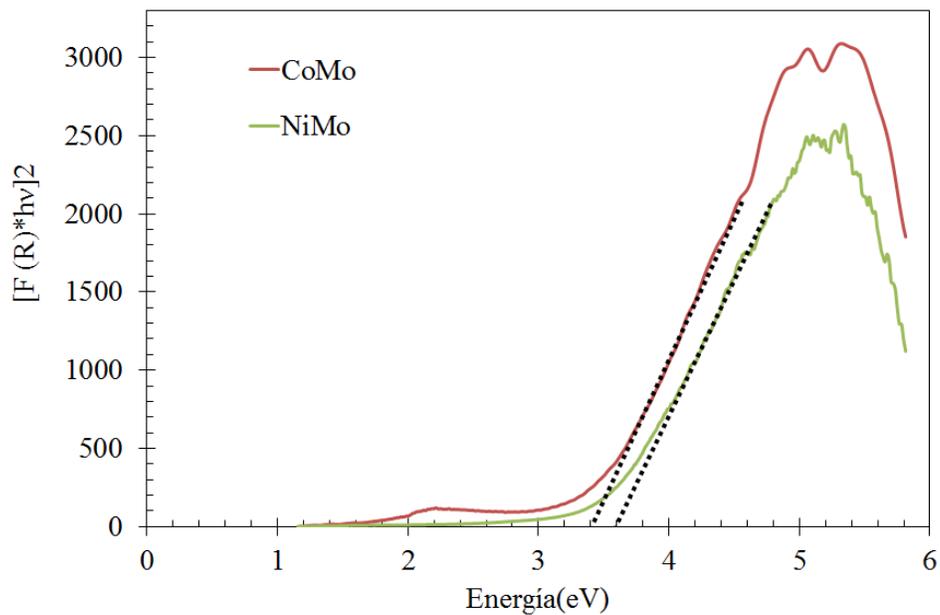
Para el espectro del catalizador NiMo, podemos observar que no se registra alguna banda de absorción distinguible aparte de la banda correspondiente al Mo. Se ha registrado que para el Ni, entre 590 y 700 nm existe una banda de absorción que puede asignarse a transiciones electrónicas d-d para las especies en coordinación tetraédrica (Altamirano Sánchez, 2005) (Gutiérrez-Alejandre, et al., 2015), sin embargo, en nuestro análisis no es posible apreciar tal banda.

Finalmente, se obtuvieron los valores de energía de borde para ambos catalizadores, obteniendo valores de 3.4 y 3.6 eV para CoMo y NiMo respectivamente (gráfica 8). Estos valores indican que ambos materiales presentan características de un semiconductor. Además, podemos confirmar que el níquel promueve la formación de especies poliméricas de Mo más pequeñas, dado que su energía de borde es mayor. Esto implica que el catalizador

NiMo tendrá una mejor dispersión de las especies de Mo soportadas. Probablemente esto se vea reflejado en la actividad catalítica.



Gráfica 7. Reflectancia difusa de los catalizadores.



Gráfica 8. Valores de Energía de Borde para los catalizadores de CoMo y NiMo respectivamente.

Resultados de análisis por HRTEM

En el trabajo de esta tesis, se obtuvieron micrografías en las que se observan estructuras que son respaldadas por reportes previos como se mencionó en el capítulo 1. En la figura 14 podemos observar una micrografía de espectroscopía electrónica de transmisión en alta resolución que muestra evidencia de la formación de las estructuras deseadas, los nanobastones. A simple vista podemos decir que hay una densidad media de los nanorods, y que estos se encuentran soportados sobre alúmina en bulto, creando una estructura en forma de red, lo cual genera espacios entre-partículas que da lugar a parte de la porosidad del material.

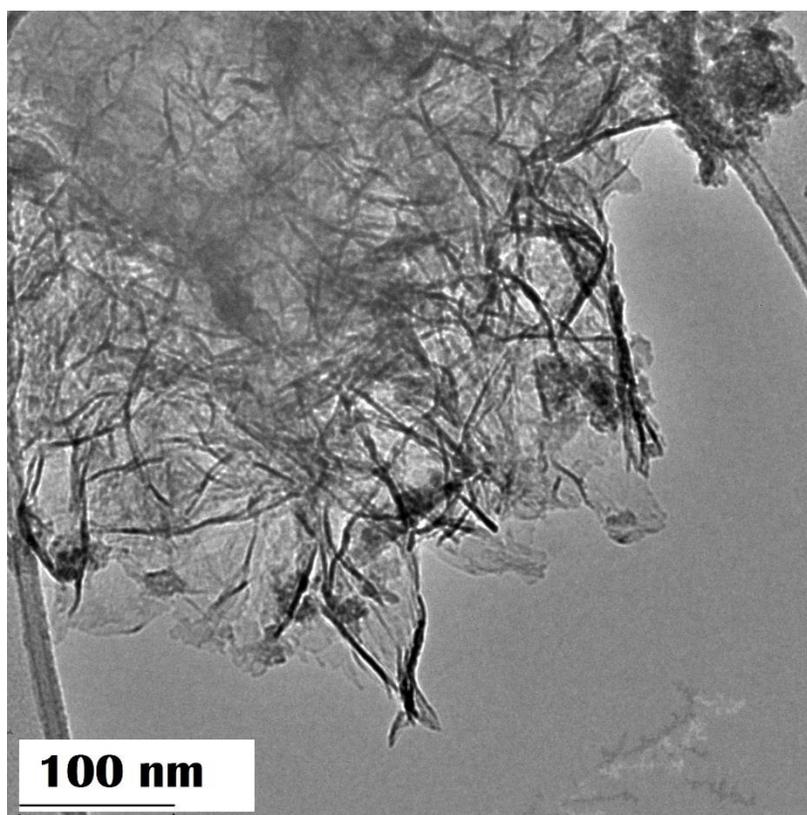


Figura 14. Micrografías de alta resolución del soporte Al-NR-1.

Se realizó un análisis estadístico de ésta y otras micrografías de la misma muestra, y se obtuvieron valores de longitud promedio $\bar{L} = 18.7$ nm, y diámetro promedio $\bar{d} = 2.5$ nm, los cuales son valores muy cercanos a los reportados en el grupo de investigación. (Díaz de León, et al., 2014)

Con este soporte, se procedió a sintetizar los catalizadores CoMo y NiMo, una vez calcinados y sulfurados ex-situ se tomaron las imágenes mostradas en las figuras 15 y 16. Es fácil distinguir los pequeños cristales de los sulfuros sobre los soportes, se ven como pequeñas barras negras. En la figura 16 podemos observar claramente un nanobastón decorado con las láminas de los sulfuros. En la tabla 3 podemos ver un resumen de sus características como son la longitud promedio (\bar{L}) y el número de apilamiento (\bar{N}). Los cristales de NiMo resultaron tener una longitud promedio mayor que los de CoMo, y tuvieron un mayor grado de apilamiento. El espacio interplanar fue constante en los dos materiales, obteniendo siempre un valor de 0.6 nm.

<i>Muestra</i>	\bar{L} (nm)	\bar{N}
<i>CoMo</i>	3.9	~1-2
<i>NiMo</i>	5.4	~1-3

Tabla 3. Resumen de características de las barras de los cristales de sulfuros.

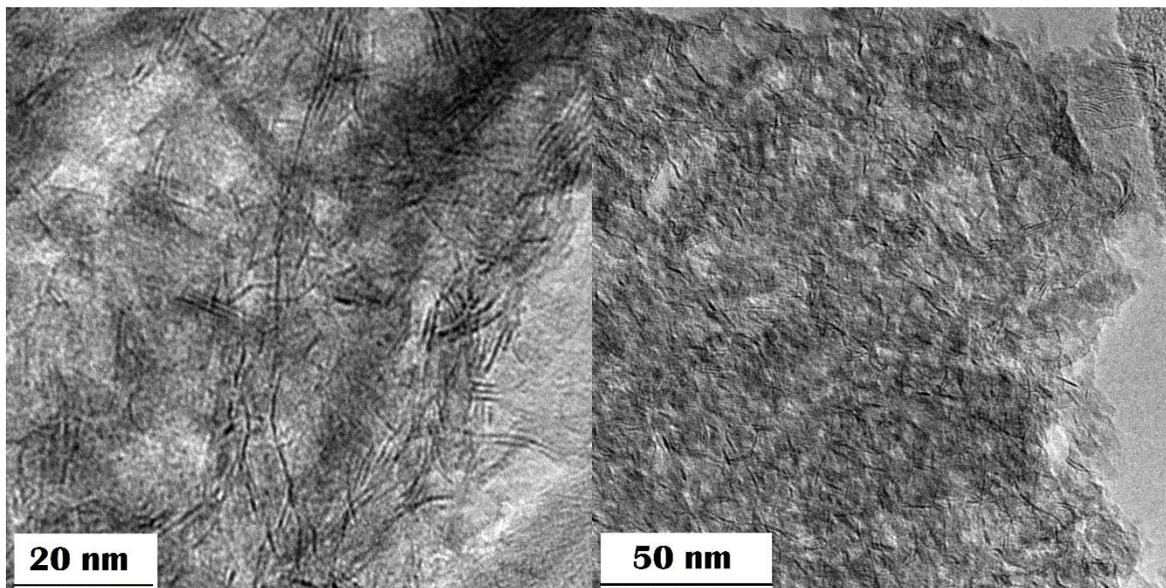


Figura 15. Micrografías de alta resolución del catalizador CoMo.

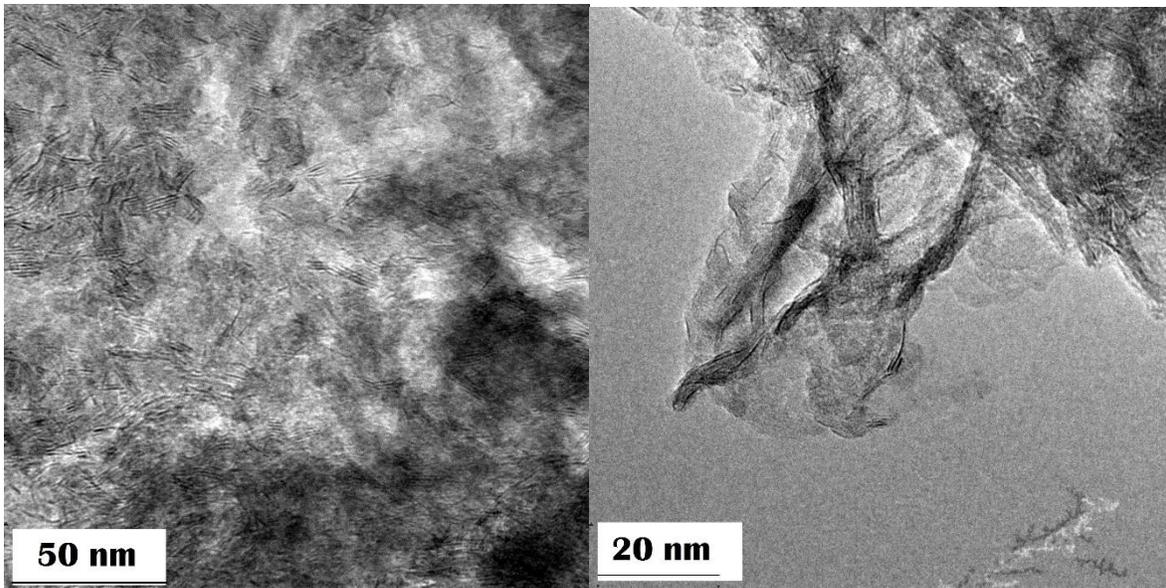
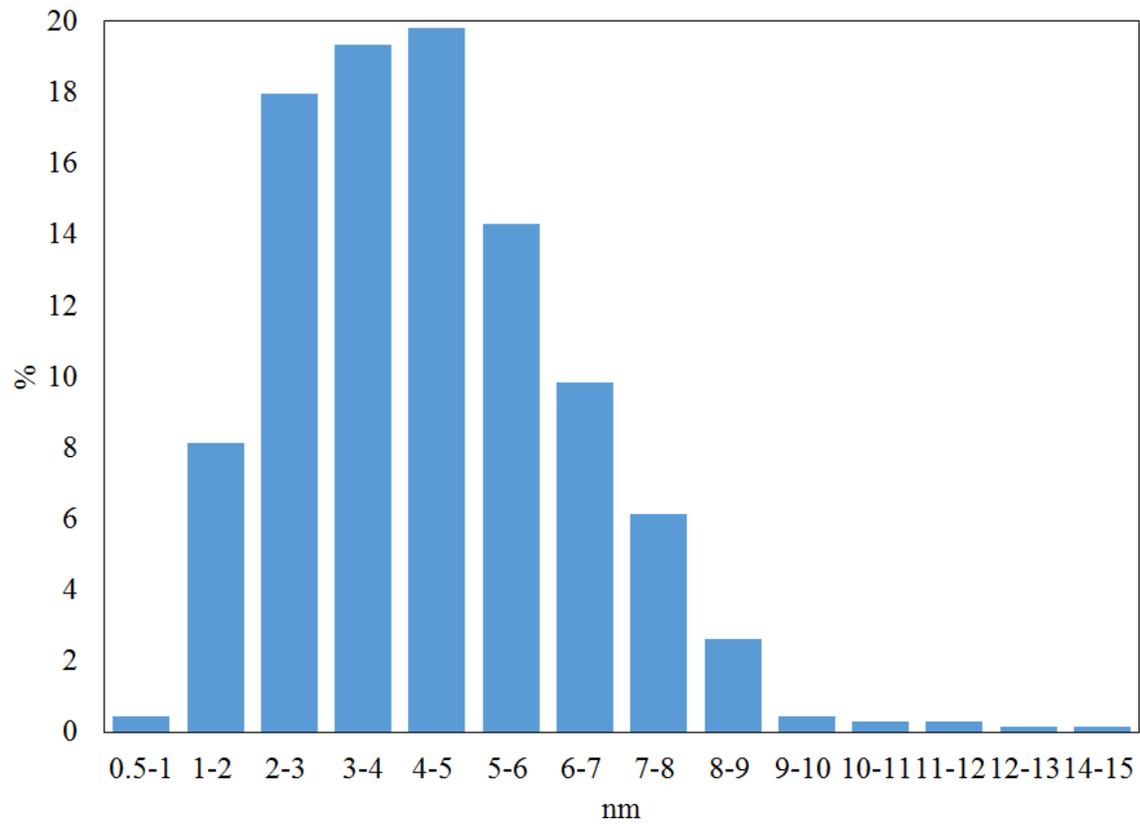
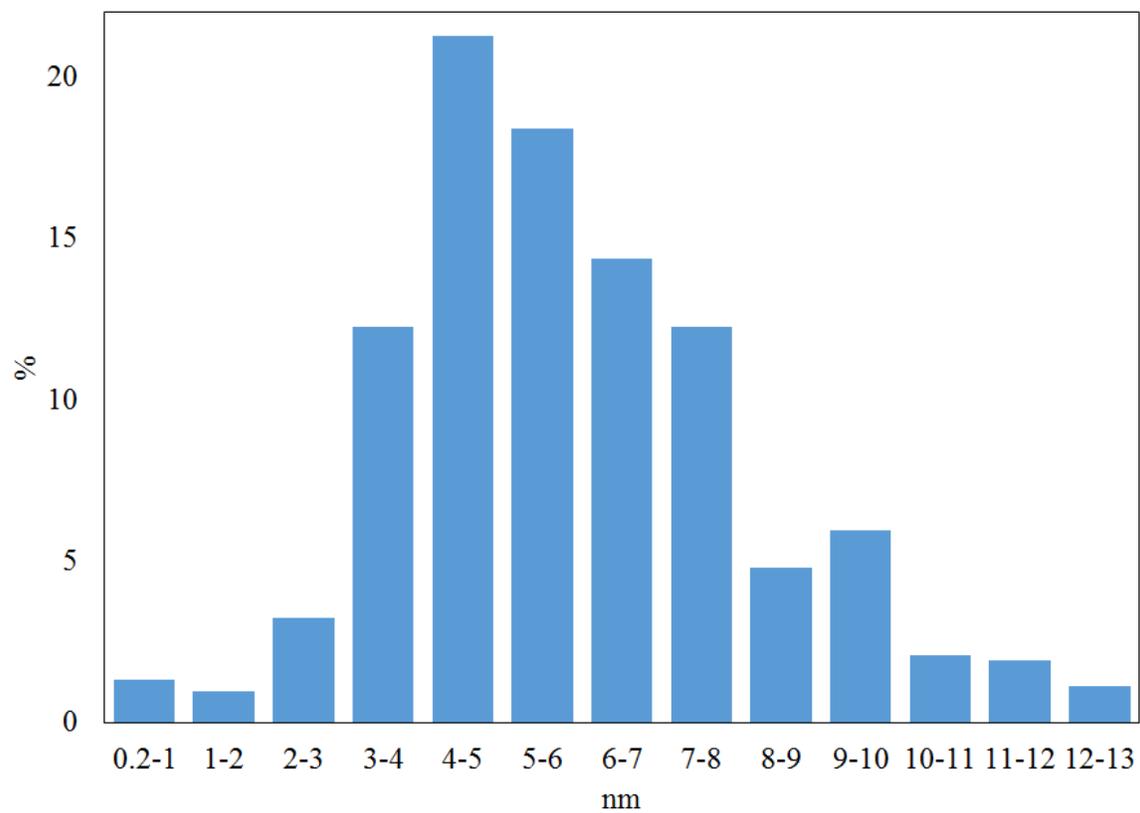


Figura 16. Micrografías de alta resolución del catalizador NiMo.



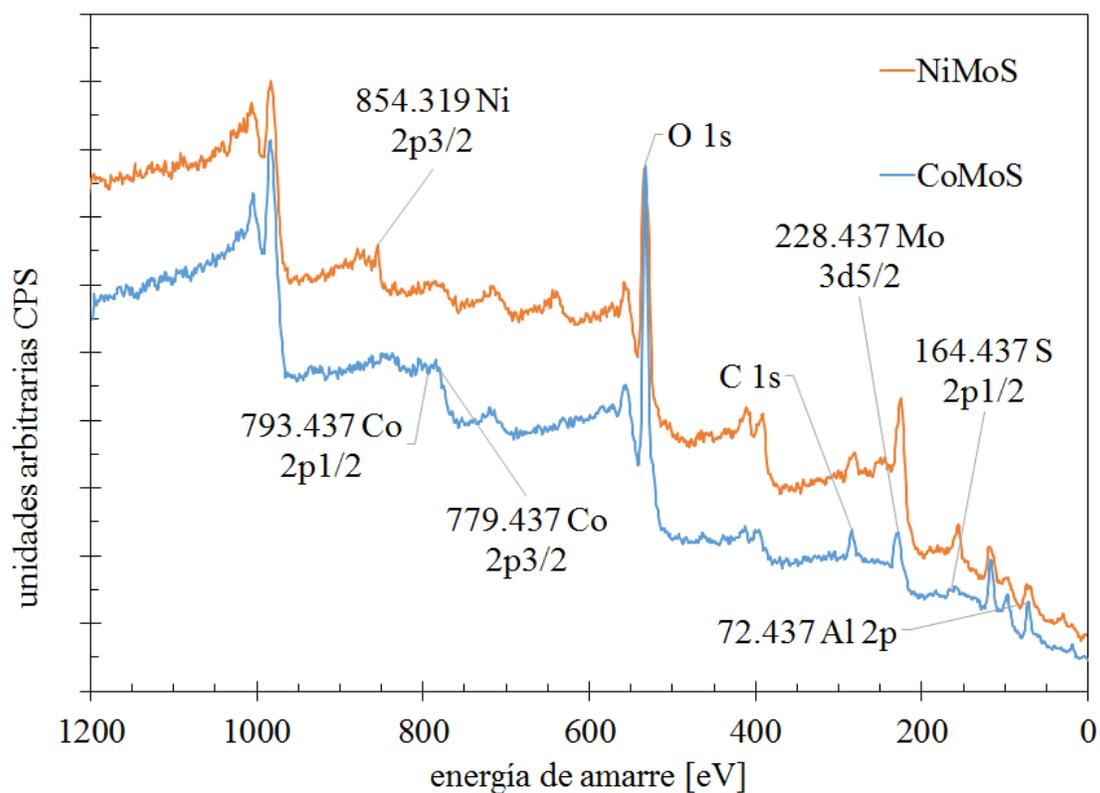
Gráfica 9. Distribución de tamaño de las láminas de los cristales para el catalizador CoMo.



Gráfica 10. Distribución de tamaño de las láminas de los cristales para el catalizador NiMo.

Resultados del análisis XPS

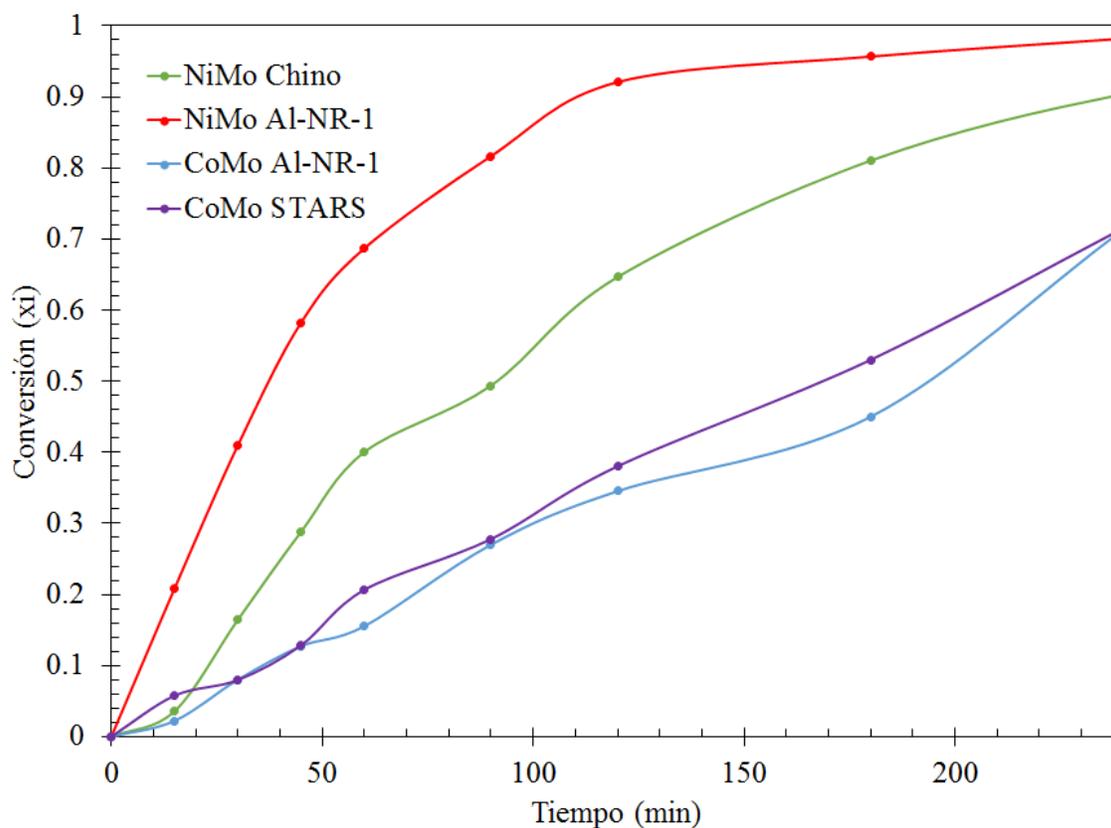
La gráfica 11 muestra el espectro general de baja resolución de XPS para los catalizadores CoMo y NiMo sulfurados. Podemos observar los picos de los elementos que componen a los catalizadores, por lo que se complementan los resultados de EDS.



Gráfica 11. Espectro general de baja resolución de los catalizadores.

Resultados de actividad catalítica

En la gráfica 12 podemos observar una comparación de la conversión del DBT para las 4 reacciones. En la parte superior se encuentran las gráficas de los catalizadores NiMo, mientras que en la parte inferior están las gráficas de los catalizadores CoMo. Es evidente que el catalizador que registró mayor conversión fue el NiMo Al-NR-1 que fue soportado sobre nanobastones. Para los catalizadores CoMo, ambos tienen actividades muy similares, aunque el CoMo comercial registró una mayor conversión, el CoMo soportado sobre nanobastones es desigual por muy poca conversión.



Gráfica 12. Comparación de conversión de DBT vs tiempo para los diferentes catalizadores

Por otro lado, en la tabla 4 podemos encontrar las velocidades iniciales de reacción y la relación HID/DSD a 30% de conversión de DBT para cada uno de los catalizadores. Corroboramos con estos datos que el NiMo Al-NR-1 tiene muy alta actividad, como se había

propuesto con los análisis de espectrometría UV-vis. Los catalizadores CoMo, tienen velocidades iniciales muy similares.

Con respecto a la relación HID/DSD (hidrogenación/desulfuración directa) podemos ver que entre los catalizadores NiMo, el NiMo Chino tiene la mayor selectividad hacia DSD. Para los catalizadores CoMo, la relación de ambos es de 0 a esa conversión, ya que todo se va por DSD.

<i>Soporte</i>	<i>Velocidad inicial</i> [$\text{mol}_{\text{DBT}} \cdot (\text{g}_{\text{CAT}} \cdot \text{s})^{-1}$]	<i>Relación HID/DSD</i>
<i>NiMo Al-NR-1</i>	118.2×10^{-8}	0.4
<i>NiMo Chino</i>	69.9×10^{-8}	0.16
<i>CoMo Al-NR-1</i>	38.3×10^{-8}	0
<i>CoMo STARS</i>	39.4×10^{-8}	0

Tabla 4. Velocidad inicial [$\text{mol}_{\text{DBT}} \cdot (\text{g}_{\text{CAT}} \cdot \text{s})^{-1}$], y proporción HID/DSD a 30% de conversión de DBT

Capítulo VII. Conclusiones

Se obtuvieron los nanobastones de alúmina por el método sol-gel.

Los nanobastones resultaron soportes efectivos para catalizadores NiMo y CoMo, obteniendo propiedades características de éstos soportes, como altas áreas superficiales y propiedades de semiconductor.

Después de realizar las pruebas catalíticas correspondientes, el catalizador NiMo Al-NR-1 resultó con la mayor velocidad inicial con respecto a los demás catalizadores. El CoMo Al-NR-1 resultó con la velocidad inicial más baja, aunque muy similar a la velocidad registrada por el CoMo comercial.

Los nanobastones ayudan a mejorar la actividad de los catalizadores, el factor determinante de este resultado es una mejor dispersión de los catalizadores sobre los nanobastones. Se propone que la mejora en la actividad por parte de los catalizadores es debido a una mejor accesibilidad de los reactivos gracias a la ubicación de los cristales de fase activa, facilitando su conversión.

Se propone que continúe la línea de investigación sobre estos 2 catalizadores en trabajos futuros, ya que se obtuvieron resultados prometedores.

A partir de los resultados generados en la investigación de esta tesis, se está escribiendo un artículo que será sometido a la revista Applied Catalysis A y se enviará para su presentación como póster en el congreso especializado de sulfuros “Molecular Aspects of Catalysis By Sulfides” en Doorn, Holanda el mes de mayo de 2016.

Capítulo VIII. Apéndices

Apéndice A. Síntesis en serie de materiales para estandarizar el protocolo.

Se sintetizaron 13 soportes, cuyas características principales se muestran en la tabla 5.

# de síntesis	Área superficial	Vol. Poro	Tamaño de poro	Observaciones
1	316	0.76	66.17	Sin lavar
2	340	0.82	72	Sin lavar
3	249.39	0.53	58.615	/
4	231.54	0.44	52	/
5	207.21	0.36	44.33	/
6	153.84	0.66	118.81	/
7	181.4	0.32	45	/
8	233.71	0.75	107.83	Sin lavar
9	206.44	0.35	45.86	/
10	212.93	0.41	50.85	2g de surfactante
11	200.86	0.38	48	2g de surfactante
12	221.96	0.41	47.92	2g de surfactante
13	180.68	0.34	49.35	/

Tabla 5. Características principales de los soportes sintetizados.

Se obtuvieron muestras con área superficial desde $153 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ hasta $340 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Las muestras 1,2 y 8, no fueron lavadas, y se puede observar que sus propiedades texturales son diferentes a comparación de los demás soportes, esto comprueba que realizar los lavados afecta significativamente en la estructura de los soportes. Los lavados al ser realizados con una solución 50% isopropanol y 50% agua puede que disuelvan de cierto modo el material, ya que el solvente inicial que se utilizó para la síntesis es el isopropanol. Por otro lado, fue necesario hacer los lavados a los materiales, ya que de lo contrario quedaban restos de carbono en las muestras, aproximadamente el 60% del surfactante permanecía en el soporte aún después de haber sido calcinado.

Capítulo IX. Bibliografía

Aboites, J., Domínguez, J. M. & Beltrán, T., 2004. *La Tríada Innovadora I y D en el Instituto Mexicano del Petróleo*. México: Siglo XXI editores, IMP.

Altamirano Sánchez, E., 2005. *Tesis de doctorado: Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno sobre catalizadores NiMo, CoMo y NiW en estado sulfuro soportados en alúmina: efecto del galio como aditivo*. D.F.: Universidad Autónoma Metropolitana.

Anon., s.f. *Instituto Mexicano del Petróleo*. [En línea]
Available at: <http://www.imp.mx/investigacion/?imp=ith>

Anon., s.f. *Secretaría de Energía*. [En línea]
Available at: <http://www.energia.gob.mx/Portal/Default.aspx?id=1502>

Barrera Tapia, A., Jimenez García, F. & Valencia Fernandez, J. d. J., 1998. *Diseño de una planta hidrodesulfuradora de gasolina*. México(UAM-I): Proyecto Terminal.

Blekkann, E. A. y otros, 2003. Hydrodesulfurization of DBT over a NiMo catalyst: Inhibition by sulfur and aromatic compounds. *Fuel Chemistry Division Preprints*, p. 37.

C. Harris, D., 2003. *Análisis químico cuantitativo*. Tercera edición ed. Barcelona: Reverté.

Calderón-Magdaleno, M. Á., Mendoza-Nieto, J. A. & Klimova, T. E., 2014. Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of cibenzothiophene-type compounds. *Catalysis Today*, Issue 220-222, pp. 78-88.

Callister, W. D. & Bethwisch, D. G., 2014. *Materials and Science Engineering*. 9a ed. s.l.:Wiley.

Carballo Suárez, L. M., s.f. *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.

Chen, S. C. y otros, 2007. Novel synthesis of lace-like nanoribbons of boehmite and γ -alumina by dry gel conversion method. *Materials letters*, 61(21), pp. 4280-4282.

Coordinador: Serafín Fraga, 1991. *Química teórica. Nuevas tendencias*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Díaz de León Hernández, J. N., 2010. *Tesis de Dr. en C. Efecto del soporte Ga-Al₂O₃ en catalizadores WS₂ y NiWS para hidrodesulfuración*. D.F.: UAM-I.

Díaz de León Hernández, J. N., 2014. La clasificación de la nano. *Gaceta UNAM Ensenada*, Agosto, Issue 18, p. 10.

Díaz de León, J. N. y otros, 2014. One dimensional (1D) gamma-alumina nanorod linked networks: Synthesis, characterization and application. *Applied Catalysis A: General*, Issue 472, pp. 1-10.

Díaz de León, J. y otros, 2015. Insight of 1D gamma-Al₂O₃ nanorods decoration by NiWs nanoslabs in ultra-deep hydrodesulfurization catalyst. *Journal of Catalysis*, Issue 321, pp. 51-61.

Dirección de Servicios de Ingeniería, 2014. *Factores de emisión para los diferentes tipos de combustibles fósiles que se consumen en México*, s.l.: s.n.

F. Moulder, J., F. Stickle, W., E. Sobol, P. & D. Bomben, K., 1992. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. s.l.: Perkin-Elmer.

Figueruelo Alejano, J. E. & Marino Dávila, M., 2004. *Química Física del ambiente y de los procesos medioambientales*. Barcelona: Reverté.

Fuentes, S. & Díaz, G., 2003. *CATALIZADORES ¿La piedra filosofal del siglo XX?*. México, D.F.: Fondo de Cultura Económica.

Gutiérrez-Alejandre, A., Laurrabaquio-Rosas, G., Ramírez, J. & Busca, G., 2015. On the role of triethylene glycol in the preparation of highly active Ni-Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts: A spectroscopic study. *Applied Catalysis B: Environmental*, Issue 166-167, pp. 560-567.

Guzmán Jiménez, M. H., 2013. *Tesis de M. C. Catalizadores de NiMo soportados en alúmina bimodal para hidrosulfuración de naftas de coquización*. Ensenada (Baja California): CICESE.

Hernández-Vélez, M., 2006. Nanowires and 1D arrays fabrication: An overview. *The solid films*, Enero, 495(1-2), pp. 51-63.

J. Rosen, M. & T. Kunjappu, J., 2012. *Surfactants and interfacial phenomena*. 4a edición ed. s.l.: Wiley.

Juarez-Moreno, K. y otros, 2015. Oxidative transformation of dibenzothiophene by chloroperoxidase enzyme immobilized on (1D)-gamma-Al₂O₃ nanorods. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*.

L. Atwood, J. & W. Steed, J., 2004. *Encyclopedia of supramolecular chemistry*. s.l.: Advisory Board.

L. Materna, K., M. Grant, S. & Jaroniec, M., 2012. Poly(ethylene oxide)-Poly(butylene oxide)-Poly(ethylene oxide)-Templated Synthesis of Mesoporous Alumina: Effect of Triblock Copolymer and Acid Concentration. *Applied Materials & Interfaces*, Issue 4, pp. 3738-3744.

Nava, R. y otros, 2009. Comparison of the morphology and reactivity in HDS of CoMo/HMS, CoMo/P/HMS and CoMo/SBA-15 catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, Issue 118, pp. 189-201.

Newbery, J. & Thierry, J. C., 2007. *El petróleo*. Buenos Aires: Colihue.

nobelprize.org, 2015. [En línea]
Available at: <http://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes/tem/>

Pemex, s.f. *Anuario estadístico 2003-2013*, s.l.: s.n.

Peng, X. y otros, 2002. Photoluminescence and Infrared Properties of alpha-Al₂O₃ Nanowires and Nanobelts. *Journal of Physical Chemistry B*, Issue 106, pp. 11163-11167.

SEMARNAT, 2006. *NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, ESPECIFICACIONES DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES PARA LA PROTECCIÓN AMBIENTAL*. México: s.n.

Shimadzu, s.f. Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors - Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra-. *Spectrophotometric Analysis*, Issue No. A428.

Sigma Aldrich, 2015. *Catálogo de Sigma Aldrich online*. [En línea]
Available at: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/435465?lang=es®ion=MX>

Sing, K. y otros, 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface and porosity. *Pure & Appl. Chem.*, 57(4), pp. 603-619.

Valcárcel Cases, M. & Gómez Hens, A., 1988. *Técnicas analíticas de separación*. Barcelona: Reverté.

Williams, D. B. & Carter, C. B., 2009. *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science*. s.l.:Springer.

Younan, X. y otros, 2003. One-Dimensional Nanostructures:Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Materiales*, 4 Mazo.Issue 5.

Zhu, H. Y., J. D., R. & J. C., B., 2002. Gamma-Alumina Nanofibers Prepared from Aluminum Hydrate with Poly(ethylene oxide) Surfacta. *Chemistry Materials*, 5(14), pp. 2086-2093.