

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**



TESIS

**SÍNTESIS DE CATALIZADOR NiCoMoS₂
NANOESTRUCTURADO SOPORTADO SOBRE ÓXIDO DE
GRAFENO REDUCIDO APLICADO A LA HIDRODESULFURACIÓN.**

Presentada por:

LUZ HYPATIA VERÁSTEGUI DOMÍNGUEZ

**Para optar por el grado de
DOCTORADO EN INGENIERÍA FÍSICA**

NOVIEMBRE 2021

M.I.F.I. Luz Hypatia Verástegui Domínguez

**SÍNTESIS DE CATALIZADOR NiCoMoS₂ NANOESTRUCTURADO
SOPORTADO SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO APLICADO A
LA HIDRODESULFURACIÓN**

Tesis presentada como requisito para optar al título de:

Doctor en Ingeniería Física

Director (a):

Dra. Nora Elizondo Villarreal

Línea de Investigación:

Materiales Nanoestructurados

Grupo de Investigación:

Materiales Nanoestructurados y Física de Superficies

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Posgrado en Ingeniería Física Industrial

CICFIM

San Nicolás de los Garza, Nuevo León

2021

**SÍNTESIS DE CATALIZADOR NiCoMoS₂ NANOESTRUCTURADO
SOPORTADO SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO APLICADO A
LA HIDRODESULFURACIÓN**

COMITÉ DE TESIS:

DRA. NORA ELIZONDO VILLARREAL

PRESIDENTE

DRA. DORA IRMA MARTÍNEZ DELGADO

SECRETARIO

DR. MANUEL GARCÍA MÉNDEZ

1° VOCAL

DR. JAVIER RODRIGO GONZÁLEZ LÓPEZ

2° VOCAL

DRA. MARIA ARACELIA ALCORTA

3° VOCAL

Dedicatorias

Dedico esta Tesis con todo mi amor: a Dios

Quien inspiro mi espíritu para la realización de este estudio, por darme salud y bendición para alcanzar mis metas como persona y como profesional.

A mis padres:

Ma. Guadalupe Domínguez Castillo & Dante Verástegui Mugica

Por su paciencia, amor y comprensión. Porque son las personas que más quiero y admiro.

A mi hermano Dante Verástegui Domínguez y familia

Por brindarme su apoyo durante esta trayectoria

Agradecimientos

A la Dra. Nora Elizondo Villarreal

Agradezco la confianza y apoyo que brindo para la realización de esta tesis doctoral.

A Dra. Dora Irma Martínez Delgado

Por bríndame la oportunidad de trabajar en su laboratorio y por todas las atenciones recibida.

A todo el personal de:

- Laboratorio de Nanocatálisis del Centro de Nanociencias y Nanotecnología a cargo del Dr. Trino Zepeda.
- Laboratorio de Ingeniería Química de la FCQ.
- Laboratorio de Materiales del CIIDIT.
- Instituto de Ingeniería Civil de la FIC,

Contenido

| | | |
|------------------|--|-----|
| Agradecimientos | | IV |
| Lista de Tablas | | VI |
| Lista de Figuras | | VI |
| Ecuaciones | | IX |
| Resumen | | X |
| Abstract | | XII |
| Capítulo 1 | Introducción General | 1 |
| Capítulo 2 | Estructura del catalizador y mecanismo de reacción HDS | 19 |
| Capítulo 3 | Materiales carbonosos en catálisis heterogénea | 40 |
| Capítulo 4 | Marco Contextual del Proyecto | 72 |
| Capítulo 5 | Catalizador NiCoMoS ₂ soportado sobre OGr | 78 |
| Capítulo 6 | Resultados y discusiones | 95 |
| Conclusiones | | 117 |
| Referencias | | 118 |

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Puntos de ebullición de las principales fracciones de petróleo de una refinería.

Tabla 3.1. Hibridaciones de C y sus características estructurales.

Tabla 5.1. Preparación de muestras.

Tabla 6.1. Análisis elemental EDS del NiCoMo/OGr

Tabla 6.2. Energías de enlaces centrales del catalizador.

Tabla 6.3. Relaciones atómicas de la superficie del catalizador.

Tabla 6.4. Selectividad HYD/DDS del catalizador NiCoMoS₂/OGr

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema de reacción en presencia de un catalizador.

Figura 1.2. Reacción catalítica heterogénea.

Figura 1.3. Comparación entre un sistema NEBULA/STARS y NEBULA.

Figura 1.4. Diagrama típico de una Unidad de Hidrotratamiento de Destilados Intermedios.

Figura 1.5. Principales compuestos azufrados del petróleo.

Figura 1.6. Ilustración del proceso HDS.

Figura 1.7. Reactividad de principales COA, de derivados de petróleo.

Figura 2.1. Estructura del sulfuro de molibdeno (MoS₂).

Figura 2.2. Efecto de la orientación del soporte γ -Al₂O₃ en la microestructura de los cristalitos de MoS₂.

Figura 2.3. Modelo Rim/Edge de una partícula.

Figura 2.4. Imágenes STM de Co-Mo-S (A), MoS₂ (C), Ni-Mo-S (D) y un modelo con esferas de la monocapa Co-Mo-S (B),

Figura 2.5. Esquema representativo de las diferentes fases sulfuradas presentes en los catalizadores CoMo/Al₂O₃.

Figura 2.6. Mecanismo de reacción HDS de DBT.

Figura 3.1. Esquema de la configuración electrónica del carbono, a) estado fundamental, b) estado excitado.

Tabla 3.1. Hibridaciones de C y sus características estructurales.

Figura 3.2. Clasificación de nanomateriales de C en base a su hibridación y relación con las fases alotrópicas.

Figura 3.3. Ilustración de las estructuras grafitizantes a) y no grafitizantes b), basada en las cifras presentadas por Franklin.

Figura 3.4. Grupos funcionales nitrogenados que puede albergar un material carbonoso.

Figura 3.5. Sitios activos catalíticos en un dominio grafénico debido a incorporación de heteroátomos.

Figura 3.6. Esquema de reacción del nitrobenzeno catalizada por fullerenos.

Figura 3.7. Imagen TEM a) Grafeno, b) AlMoGNi.

Figura 3.8. Grafeno: a) ilustración de la estructura del grafeno, b) Imagen HR-TEM de una capa de grafeno y su correspondiente patrón de difracción.

Figura 3.9. Esquema de las metodologías top-down y bottom-up para la obtención de grafeno.

Figura 3.10. Imágenes TEM de a) óxido de grafeno (OG) y b) grafeno.

Figura 3.11. Formación del óxido de manganeso (VII) a partir del permanganato potásico en presencia de un ácido fuerte.

Figura 3.12. Modelos de estructuras propuestas para el óxido de grafeno.

Figura 3.13. Estructura esquemática del óxido de grafeno.

Figura 3.14. a) Modelo estructural del grafeno (izquierda), OG (centro) y OGr. B) Imágenes de UHR- TEM (Microscopio electrónico de transmisión de Ultra-Alta Resolución) de las estructuras atómica del grafeno (izquierda), OG (centro) y OGr.

Figura 3.15. Suspensiones de OG y OGr.

Figura 5.1. Esquema del método experimental utilizado.

Figura 5.2. Síntesis de óxido de grafeno.

Figura 5.3. Reactor Parr utilizado para la síntesis del catalizador NiCoMoS/OGr.

Figura 5.4. Activación del catalizador

Figura 5.5 Esquema ley de Bragg.

Figura 5.6. Esquema interferómetro de Michelson.

Figura 5.7. a) Esquema efecto fotoeléctrico. b) Diagrama de proceso de la espectroscopia XPS.

Figura 5.8. Diagrama de los componentes de microscopía SEM.

Figura 5.9. Esquema de cromatógrafo de gases.

Figura 5.10. Reactor Batch.

Figura 6.1. Difracción de rayos X: a) Grafito, b) OG.

Figura 6.2. Espectro de transmitancia de FTIR para la muestra de OG.

Figura 6.3. Espectro de absorción UV-Vis de la muestra de OG.

Figura 6.4. Imágenes de SEM del catalizador NiCoMo/OGr

Figura 6.5. Mapeo EDS del híbrido NiCoMo/OGr .

Figura 6.6. Espectro XPS del núcleo Mo 3d.

Figura 6.7. Espectro XPS del núcleo Ni 2.p

Figura 6.8. Espectro XPS del núcleo o 2p.

Figura 6.9. Espectros de absorbanza de IR de NO.

Figura 6.10. Porcentaje (%) conversión de DBT frente al tiempo de reacción.

Ecuaciones

Ecuación 2.1. Reacción química de HDS.

Ecuación 2.2 Reactividad por orden genérico compuestos C-S.

Ecuación 5.1. Ley de Bragg.

Ecuación 5.2. Ecuación de Einstein.

Ecuación 5.3. Ecuación de Van Deemter.

Ecuación 5.4. Ecuación cinética de p-seudo orden cero para HDS de DBT.

Resumen

En la actualidad, la creciente demanda de combustibles más limpios impone la necesidad de mejorar los procesos de hidrotratamiento (HDT), mediante los cuales se remueve del crudo los principales elementos precursores de contaminantes atmosféricos.

El gran interés por la eliminación de azufre contenido en las distintas fracciones del petróleo obedece tanto a los efectos adversos de los SO_x en el ambiente como al impacto económico que presenta al afectar la durabilidad de equipo industrial y convertidores catalíticos. Con el fin de cumplir con una normatividad cada vez más estricta en cuanto al contenido de azufre en combustibles, la investigación sobre hidrodesulfuración (HDS) se ha convertida en un tema de gran importancia a nivel mundial. Es por lo anterior que el desarrollo de catalizadores nuevos, más activos y capaces de desulfurar las moléculas menos reactivas en las condiciones actuales de HDS es una tarea vigente.

Bajo este contexto el presente proyecto, se enfocó en el desarrollo de un nuevo nanomaterial aplicado como catalizador para la hidrodesulfuración del n-hexadecano. Se desarrolló la síntesis en un solo paso del compuesto MoS-Co-Ni sobre un soporte de óxido de grafeno reducido (RGO), además, la caracterización estructural y composición química se llevaron cabo mediante las técnicas de espectroscopia FT-IR, XPS y microscopía SEM, adicionalmente la evaluación de la actividad catalítica se llevó a cabo mediante la reacción Hidrodesulfuración de Diobenzotiofeno. Se propone el soporte de RGO debido a las propiedades extraordinarias y únicas que presenta este material.

Por otro lado, la hidrodesulfuración (HDS) del catalizador sulfurado $\text{MoS}_2\text{-Co-Ni/RGO}$ se produjo a partir de la ruta de hidrogenólisis y la ruta de hidrogenación. Se comparó el catalizador propuesto con otro catalizador de referencia sulfurado $\text{NiMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ y se demuestra una mejor actividad catalítica. Esta mejora en la actividad puede atribuirse a la superficie mejorada y distribución de las fases activas (molibdenos, cobalto y nickel) sobre la superficie de RGO.

Abstract

Currently, the growing demand for cleaner fuels imposes the need to improve hydrotreatment (HDT) processes, through which the main precursor elements of atmospheric pollutants are removed from crude oil.

The great interest in the elimination of sulfur contained in the different oil fractions is due both to the adverse effects of SO_x on the environment and to the economic impact of the durability of industrial equipment and catalytic converters. In order to comply with increasingly strict regulations regarding the sulfur content of fuels, research on hydrodesulfurization (HDS) has become a topic of great importance worldwide.

It is for this reason that the development of new catalysts, more active and capable of desulfurizing the less reactive molecules in the current HDS conditions is a current task. Under this context, this project focused on the development of a new nanomaterial applied as a catalyst for the hydrodesulfurization of n-hexadecane. The one-step synthesis of the Mo-Co-Ni compound was developed on a reduced graphene oxide (RGO) support, in addition, the structural characterization and chemical composition were carried out using the FT-IR, XPS and spectroscopy techniques. SEM microscopy, additionally the evaluation of the catalytic activity was carried out by the Hydrodesulfurization reaction of Diobenzthiophene. RGO support is proposed due to the extraordinary and unique properties that this material presents. On the other hand, the hydrodesulfurization (HDS) of the Mo-Co-Ni / RGO sulfur catalyst occurred from the hydrogenolysis route and the hydrogenation route.

The proposed catalyst was compared with another reference NiMo / γ -Al₂O₃ sulfurized catalyst and a better catalytic activity is demonstrated. This improvement in activity can be attributed to the improved surface and distribution of the active phases (molybdenum, cobalt and nickel) on the surface of RGO.

1

Introducción General

Este capítulo presenta una introducción al trabajo descrito en esta tesis. En la primera parte se describe los principios básicos de la catálisis. Posteriormente se enfocará a los conceptos principales del proceso de hidrotratamiento dentro de la refinería, haciendo énfasis en el proceso de Hidrodesulfuración también conocido como HDS.

1.1 Catálisis heterogénea

La “catálisis”, es un proceso que permite incrementar la velocidad de una reacción mediante la intervención de un catalizador. Se trata de un fenómeno conocido desde la antigüedad, aunque no así su teoría o características.

La palabra catálisis fue propuesta en 1835 por el químico sueco Jons Jakob Berzelius; él descubrió el efecto que algunas sustancias causan sobre otras sustancias, a través del cual éstas últimas se descomponen en sus elementos para recombinarse de forma diferente, produciendo nuevas sustancias que permanecen separadas de las causantes del efecto. A este efecto lo nombro “fuerza catalítica” y a las sustancias que lo provocan “catalizadores” [1].

Años más tarde, en 1901, Ostwald presentó la primera definición correcta de un catalizador, describiéndolo como “cualquier sustancia que modifica la velocidad de una reacción química sin aparecer en los productos”. También, enunció que “el conocimiento científico y el control del fenómeno catalítico llevarán a resultados incalculables en el desarrollo de procesos tecnológicos” [2].

Un “catalizador” se define como aquella sustancia que es capaz de acelerar una reacción que avanza hacia el equilibrio, sin ser consumido en el proceso. Es decir que, para toda reacción termodinámicamente posible ($\Delta H < 0$), la reacción será catalíticamente posible por lo que la influencia del catalizador disminuirá la energía de activación en la reacción de estudio (Figura 1.1).

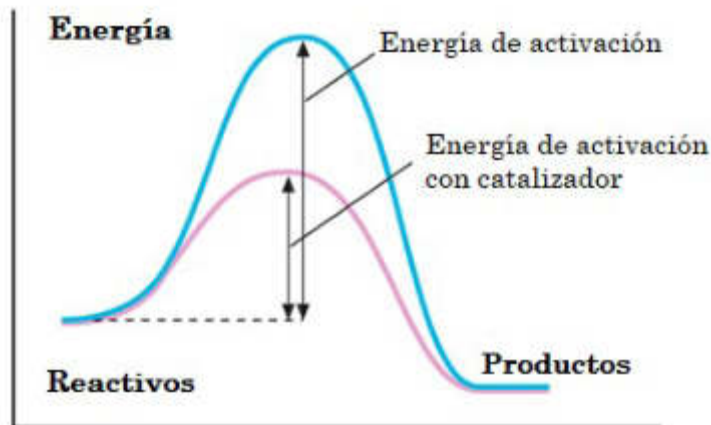


Figura 1.1. Esquema de reacción en presencia de un catalizador.

La “catálisis heterogénea” ocurre cuando el catalizador presente en la reacción se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos. Durante este proceso los reactivos en fase líquida o gas son transformados heterogéneamente en la superficie de un sólido (catalizador). Toda proceso catalítico heterogéneo se origina mediante la formación de enlaces entre el catalizador y las moléculas de los reactivos (adsorción), de manera que pueden reaccionar y generar un producto particular, el cual se desprende del catalizador (desorción) sin cambiarlo de manera que éste pueda seguir reaccionando con el siguiente grupo de moléculas (Figura 1.2). Se puede describir una reacción heterogénea como un proceso cíclico en el cual un catalizador participa en la reacción, se recupera y continúa el ciclo. El catalizador presente durante el proceso no puede alterar el equilibrio químico de la reacción, sólo crea un mecanismo de reacción más favorable al disminuir su barrera de activación. Como consecuencia la reacción puede llevarse cabo a temperaturas y presiones menores, lo cual disminuye el costo y la energía utilizada para producirlos.

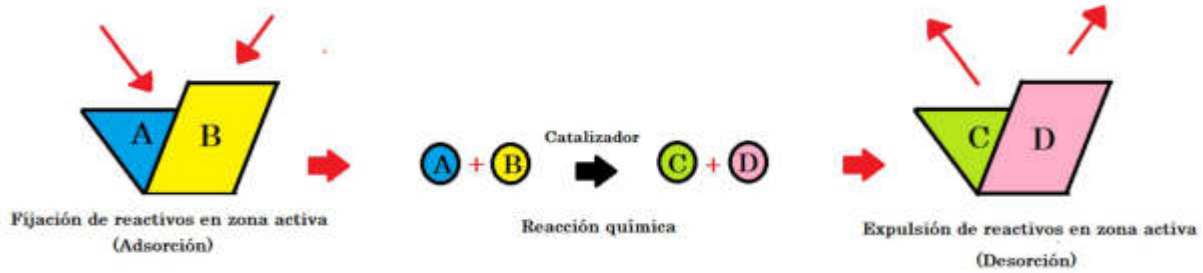


Figura 1.2. Reacción catalítica heterogénea.

En general un catalizador eficiente aumenta el rendimiento del producto deseado mientras disminuye el de los otros productos, lo cual presenta grandes ventajas por razones económicas y ambientales.

Actualmente la mayoría de las reacciones comerciales en las que se apoya la industria química y petroquímica incluyen catalizadores homogéneos y heterogéneos. Se estima que un 60% de los productos químicos se sintetizan por procesos catalíticos, un 70% de los procesos químicos de fabricación son catalíticos, más del 99% de la producción mundial de gasolina ocurre a través del craqueo catalítico de fracciones del petróleo y de otras reacciones catalíticas y por último más del 90% de los procesos industriales nuevos son catalíticos [3, 4]. Cabe mencionar que en el año 2017, el mercado global de catalizadores industriales llegó a valores de 18,000 millones de dólares, y se estima que para el 2023 llegará a los 23,000.

Es evidente que la catálisis juega un rol importante en el desarrollo de la sociedad moderna y en la preservación del medio ambiente. En la actualidad es el sector del transporte uno de los principales causantes de la contaminación atmosférica. En efecto, se han impuesto acciones que emplean el desarrollo de muchas tecnologías basadas en catalizadores para la prevención de la contaminación. Por ejemplo, los catalizadores DeNOx [5] los cuales se implementan en el sistema de escape para eliminar los óxidos de nitrógeno en

vehículos diesel. Otro tipo de catalizador son los STARS [6], utilizados en las refinerías de petróleo para remover el azufre de los combustibles fósiles para el transporte. Existe otra tecnología patentada llamada NEBULA, la cual se basa en catalizadores que proporcionan actividad HDS, HDN y HDA hasta ahora inalcanzable con catalizadores convencionales (Figura 1.3).

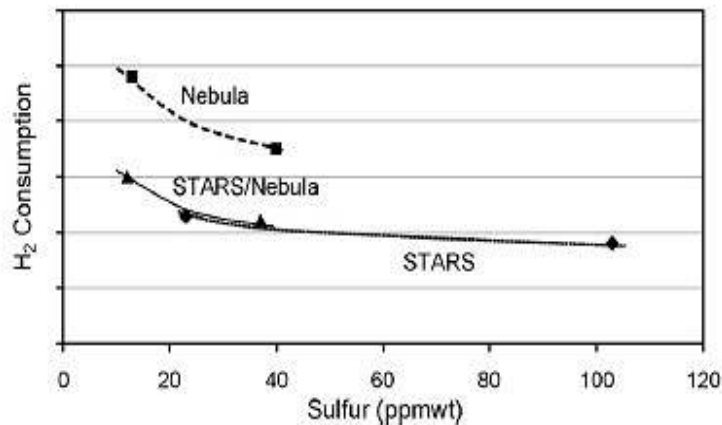


Figura 1.3. Comparación entre un sistema NEBULA / STARS y NEBULA.

La grafica muestra un 20% menos de consumo de H₂ y mejor estabilidad del catalizador NEBULA [6.]

Usualmente, se suele clasificar a los catalizadores en tres grupos principales:

1. Catalizadores para refinación de petróleo (hidrotratamiento),
2. Catalizadores para limpiar el ambiente (catalizadores en el automóvil).
3. Catalizadores para la elaboración de productos químicos (polimerización, gas síntesis, oxidación).

Debido a la actividad y costos elevados (metales preciosos) de los catalizadores para automóviles, los catalizadores destinados a limpieza ambiental dominan el mercado en términos de ventas, mientras que en términos de volumen, los catalizados destinados a la refinería son los dominantes.

Hoy en día, uno de los procesos catalíticos más importantes en la refinería, es el hidrotratamiento del petróleo, el cual se lleva a cabo con el objetivo de reducir las emisiones a la atmósfera de gases SO_x , los cuales contribuyen a la contaminación atmosférica y provocan la lluvia ácida.

Se hace énfasis en la reducción de azufre de los combustibles por medio de procesos de hidrodesulfuración ya que, es este el objetivo central del presente trabajo de tesis.

1.2 Hidrotratamiento en la refinería

Una refinería es una planta industrial altamente integrada cuyo principal objetivo es obtener la mayor cantidad de productos valiosos a partir del petróleo. Lo anterior se logra, mediante la utilización de diferentes procesos físicos y químicos como: la destilación, extracción, reformación, hidrogenación y craqueo. Donde, los productos principales que se obtienen son la gasolina, diesel, asfalta, queroseno, gas licuado, aceites, combustibles y productos petroquímicos. En la actualidad, existe una gran demanda de los productos derivados del petróleo, siendo los combustibles para el transporte, los que se consumen en mayor proporción.

Característicamente, el petróleo se separa en sus diferentes fracciones de destilación. Las fracciones resultantes se caracterizan por los intervalos en sus puntos de ebullición. Hoy en día en una planta de refinación, se encuentra el corte más ligero formado por las mezclas gaseosas de hidrocarburos ligeros; el siguiente corte corresponde a las naftas de donde se obtienen las gasolinas, después le siguen los destilados intermedios y finalmente el corte correspondiente a los destilados pesados y residuos atmosféricos.

La Tabla 1.1 muestra algunas de las principales fracciones de petróleo acuerdo a sus puntos de ebullición.

| Punto de Ebullición | Fracción de petróleo | Ejemplos |
|---------------------|--|---|
| 20 °C | Gases C ₁ a C ₄ | Gas licuado de petróleo |
| 70 °C | Nafta C ₅ a C ₉ | Químicos derivados |
| 120 °C | Gasolina C ₅ a C ₁₀ | Gasolina de vehículos |
| 170 °C | Aceite parafina C ₁₀ a C ₁₆ | Combustible para avión/ calefacción |
| 270 °C | Diésel C ₁₄ a C ₂₀ | Combustibles diésel |
| | Aceite C ₂₀ a C ₅₀ | Aceite lubricante, ceras |
| 600 °C | Petróleo combustible C ₂₀ a C ₇₀ | Combustibles para barcos y procesos industriales |
| >600 °C | Residuos | |

Tabla 1.1. Puntos de ebullición de las principales fracciones de petróleo de una refinería.

El tratamiento con hidrógeno o “hidrotratamiento”, es una de las tecnologías más importantes en la industria de la refinación. Se trata, de un proceso no destructivo, cuyo objetivo es estabilizar catalíticamente los productos derivados del petróleo para disminuir las emisiones contaminantes a la atmósfera, mejorar la calidad de los combustibles, así como también, evitar el envenenamiento de metales nobles y catalizadores ácidos utilizados en la reformación catalítica. Se puede remover, entre otras cosas, heteroátomos de azufre y nitrógeno, disminuir los contenidos de oxígeno y eliminar algunos metales pesados como el níquel y el vanadio.

Aunque existen alrededor de 30 tecnologías para el proceso de hidrotratamiento disponibles para la concesión de licencias [7], la mayoría de estas tiene esencialmente el mismo diagrama de flujo de proceso.

La figura 1.4 ilustra una unidad típica de hidrotratamiento, la cual se explica a continuación:

1. La carga de hidrocarburos se mezcla con una corriente de H_2 hasta la temperatura adecuada del reactor ($260^\circ - 400^\circ C$).
2. La mezcla de reacción se alimenta por el domo del reactor de lecho fijo y, en presencia de un catalizador, el H_2 reacciona con los hidrocarburos produciendo ácido sulfhídrico (H_2S), amoníaco (NH_3), hidrocarburos saturados y metales libres.
3. Los metales que quedan en la superficie del catalizador y el resto de los productos abandona el reactor.
4. Este último, es enfriado antes de proceder a separar el H_2 de la mezcla no reaccionada. Los hidrocarburos son agotados hasta eliminar cualquier traza de ácido sulfhídrico y ligero en una columna de destilación.
5. Finalmente por el domo se recuperan los gases que pueden ser tratados para eliminar el H_2S y por el fondo el producto hidrotratado.

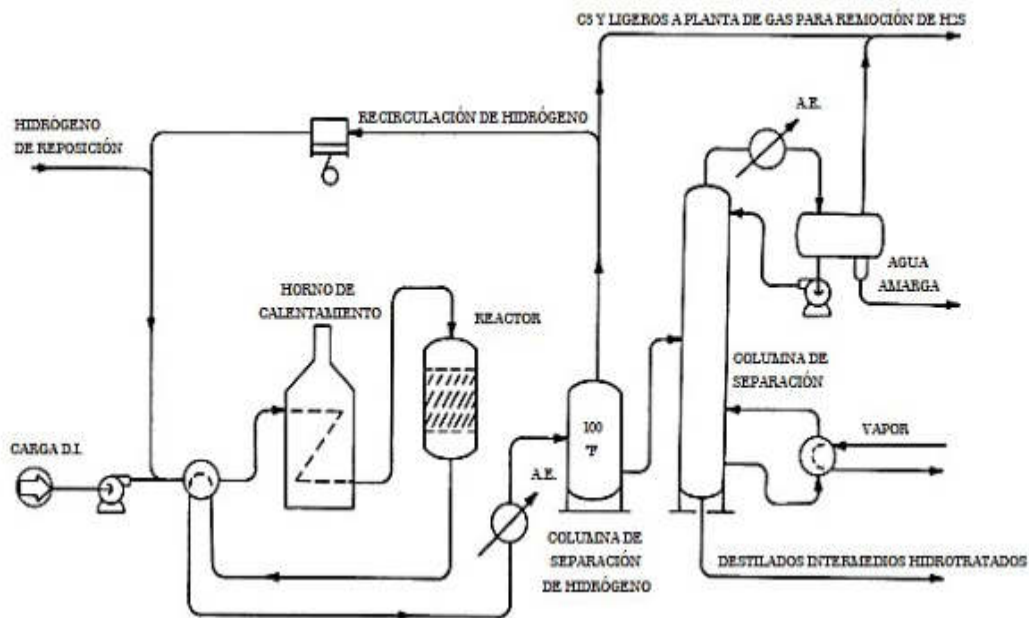


Figura 1.4. Diagrama típico de una Unidad de Hidrotratamiento de Destilados Intermedios [8].

Es importante mencionar que el tipo y la concentración de compuestos con heteroátomos varían significativamente entre las diferentes fracciones del petróleo y de igual manera, varían sus necesidades de hidrotratamiento. Se utilizan diferentes reacciones para tratar las diferentes corrientes de petróleo según su propósito principal y las propiedades de éstas. Por ejemplo la reacción de hidrodesulfuración (HDS) se aplica antes de la reformación catalítica y la reacción de hidrodesnitrogenación (HDN) es utilizada antes del hidrocraqueo para evitar el envenenamiento de los catalizadores respectivos.

Entre los heteroelementos presentes en el petróleo crudo, el azufre es el que más afecta el proceso de refinación. Los compuestos azufrados son generalmente venenosos e inhibidores dentro de los procesos catalíticos, además de ser perjudiciales al medio ambiente.

Las moléculas presentes en el petróleo que contiene azufre se clasifican en:

- Heterocíclicas: comprenden principalmente tiofenos con uno o más anillos aromáticos y sus derivados alquílicos o arílicos.
- No heterocíclicas: en este grupo aparecen los tioles, sulfuros y disulfuros.

La Figura 1.5, ilustra los compuestos azufrados más representativos de los derivados de petróleo [9].

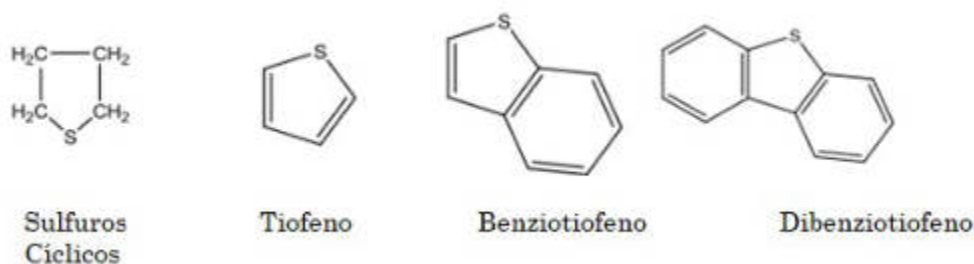


Figura 1.5. Principales compuestos azufrados del petróleo.

Dentro de los procesos de hidrot ratamiento, la HDS es la que se encarga de la remoción de azufre del petróleo, además, también remueve ciertas impurezas que contiene el nitrógeno ayudando a los procesos sucesivos en los que se emplea la catálisis ácida, debido a que los compuestos de N son básicos y envenenan a los catalizadores ácidos ^[10].

Como ya se ha mencionado, los combustibles para el transporte presentan una gran demanda actualmente, por lo que las regulaciones ambientales y las propuestas para un futuro cercano hacen un énfasis especial en una reducción mayor de contenido de azufre de los combustibles ^[11].

1.3 Hidrodesulfuración

Desde las últimas décadas, el objetivo principal de las normativas nacionales e internacionales, en torno a las emisiones contaminantes provenientes del sector del transporte, es la reducción de azufre con el fin de disminuir la contaminación por SO_x ^[12-13]. Actualmente, el combustible utilizado como la fuente principal de energía en barcos, trenes, camiones y algunos automóviles es el diesel. Aunque en principio, éste es un combustible más atractivo que la gasolina debido a que presenta una relación de comprensión mayor y una mayor eficiencia; su uso en grandes cantidades trae consigo algunos problemas ambientales como la formación smog y partículas contaminantes. En este sentido, la desulfuración profunda del diesel es una meta clave para mejorar la calidad del aire.

Hoy en día, las especificaciones que regulan el contenido de azufre en diesel en países industrializados son cada vez más estrictas. Tal es el caso de EUA, donde la Agencia de Protección Ambiental (EPA) implemento un límite de 15 ppm de azufre a partir de junio de 2006 ^[14]. Por otro lado, la Unión Europea (UE), mediante su norma EURO VI limitó el contenido de azufre en

combustibles para uso vehicular a 10 ppm a partir del 2005 ^[15]. Mientras, para el caso de México, la Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016 limitó un máximo de 15 ppm de azufre destinado al sector vehicular ^[16]. Petróleos mexicanos, a través de sus procesos de hidrotratamiento regula el contenido de materiales contaminantes en los productos terminados mediante sus combustibles de Ultra bajo Azufre (UBA). Para lograr los combustibles UBA, la HDS debe realizarse con una eficiencia del 99.99%, presentando así un nuevo reto para las refinerías actuales.

Principalmente, la hidrodesulfuración profunda de diesel comprende la eliminación de compuestos refractarios como: DBT, 4-MDBT, 4,6-MDBT y 4,6,X-TMDBTs. Dicha HDS es un proceso difícil puesto que, existe una baja reactividad de estas especies azufradas y una fuerte inhibición por especies coexistentes como H₂S, NH₃, compuestos nitrogenados y aromáticos, especialmente cuando el nivel de azufre debe bajar a 300 ppm. De acuerdo a estudios, existen cuatro propuestas principales para llegar a una HDS profunda del petróleo:

- 1° La introducción de más sitios activos al catalizador al aumentar la concentración de la fase activa.
- 2° La remoción de inhibidores previa o durante la HDS.
- 3° El desarrollo de catalizadores avanzados que introduzcan rutas de reacción alternativas y menos propensas a la inhibición.
- 4° La introducción de dos capas sucesivas de catalizador para remover especies reactivas y 80% de las especies refractarias en la primera capa, y desulfurar el resto de las especies refractarias a niveles menores de 10 ppm en presencia de inhibidores, así como los compuestos nitrogenados y aromáticos en la segunda capa.

De este modo, las tecnologías alternativas o complementarias para la producción de combustibles con UBA o nulo contenido de azufre han sido extensivamente desarrolladas en las últimas décadas. Estas tecnologías, surgen debido a la necesidad de reducir la capital de inversión para la obtención de combustibles UBA y facilitar la remoción de los compuestos orgánicos de azufre, como son los DBTs alquil-sustituidos, principalmente en las posiciones 4 y 6.

Dentro de éstas tecnologías, algunas de ellas pretenden complementar al proceso hidrodesulfuración para alcanzar el nivel UBA o nulo contenido de azufre, otras en cambio pretenden sustituir el proceso de HDS.

1.4 Tecnologías catalíticas en HDS

Conforme a la precedente, existe un gran interés en el desarrollo y comercialización de tecnologías catalíticas para el proceso HDS. Estas tecnologías comprenden el hidrotreatmento convencional, el hidrotreatmento con catalizadores avanzados y/o el diseño de reactores y la combinación de HDT con algún proceso adicional para cumplir con las especificaciones de los combustibles.

De acuerdo con Srivastana, Stanislaus y Sikarwar ^[17] se cuenta con seis tecnologías físicoquímicas de separación que pueden ser consideradas como complementarias para lograr el UBA, éstas son:

- Biodesulfuración: es una tecnología en la cual el S es removido de las fracciones de petróleo por medio de bacterias que metabolizan el S.
- Destilación reactiva de la fracción a desulfurar: es una tecnología que conjunta la desulfuración y la separación de productos en uno mismo mediante la utilización de catalizadores convencionales o avanzados.

- Adsorción de compuestos órganozufrados (COA): consiste en la remoción de los COA utilizando un adsorbente sólido, de tal modo que la eficiencia depende de la capacidad del adsorbente, la selectividad, la estabilidad y su regenerabilidad; la adsorción puede ser física o química.
- Extracción líquido – líquido con disolventes: la extracción física de los COA se basa en la diferencia de polaridad entre los COA y el disolvente orgánico de extracción.
- Alquilación de COA: es una tecnología que se enfoca en la remoción de COA de destilados ligeros por medio de la incorporación de grupos funcionales a los COA recalcitrantes.
- Desulfuración oxidativa: es una tecnología que permite la remoción de los COA en destilados intermedios por medio de oxidación, utilizando un catalizador y un agente oxidante.

1.5 HDS con catalizador convencional

Un proceso convencional de HDS a nivel industrial se lleva a cabo en presencia de un catalizador con base en Ni(Co)Mo en estado sulfurado y soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10,12,13,18] .

Su desempeño en términos de nivel de desulfuración, actividad y selectividad dependen de las propiedades del catalizador utilizado (fase activa, concentración, soporte, ruta de síntesis), las condiciones de reacción (procedimiento de activación, temperatura, presión parcial de H_2 y H_2S), naturaleza y concentración de los compuestos azufrados y otros compuestos así como el diseño del reactor y del proceso.

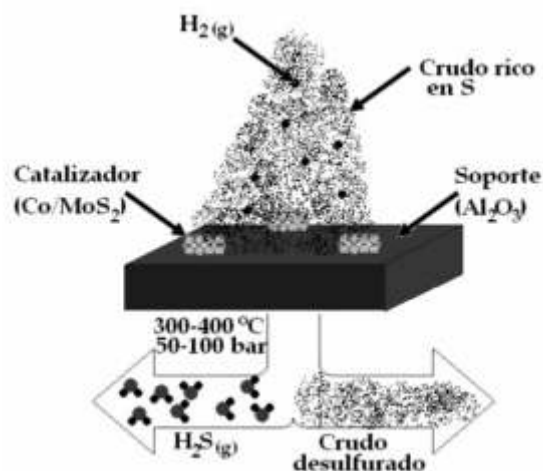


Figura 1.6. Ilustración del proceso HDS [19].

Anteriormente, se mencionó que la reactividad de los compuestos órganoazufrados varía dependiendo de su estructura y del ambiente local del azufre. Por ejemplo, la fracción de petróleo con bajo punto de ebullición presente en compuestos orgánicos alifáticos, es altamente reactiva en procesos HDS convencionales y por tanto puede ser removida completamente del petróleo con facilidad. Sin embargo, esto no sucede para las fracciones con alto punto de ebullición, como la nafta pesada, diesel y nafta ligera ya que, predominan compuestos como los tiofenos, benzotiofenos y sus derivados alquilados. Estos compuestos son menos reactivos y por tanto más difíciles de desulfurar mediante HDS en presencia de catalizadores convencionales. Por lo tanto, es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores avanzados para una HDS profunda que permitan remover el azufre de los compuestos menos reactivos [10, 13, 20].

La Figura 1.7 ilustra la reactividad de los compuestos azufrados más representativos derivados de petróleo utilizado en combustibles.

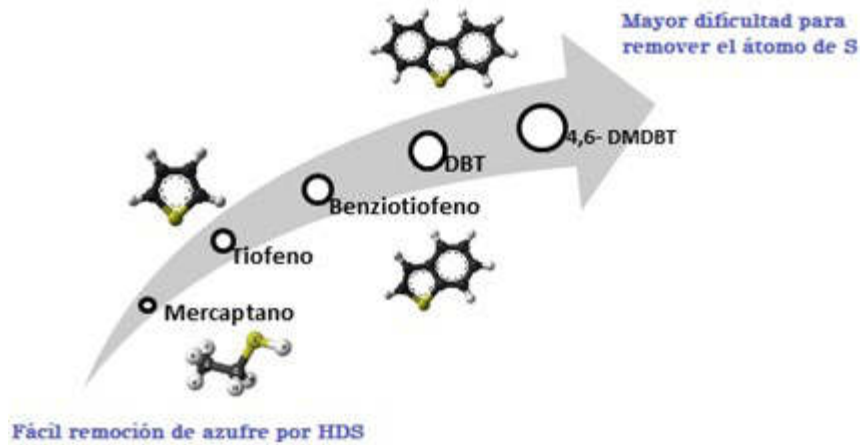


Figura 1.7. Reactividad de principales COA, de derivados de petróleo.

1.6 Catalizadores de HDS avanzados

Esencialmente un catalizador “ideal” aplicado al hidrotreamiento del petróleo debe ser capaz de remover azufre, nitrógeno y en algunos casos, metales de las corrientes de la refinería. Al mismo tiempo, éste catalizador debe mejorar otras especificaciones del combustible como el número de octano/cetano o bien el contenido de aromáticos, llegando así a la obtención de combustibles UBA de alta calidad que cumplan con los estándares y normativas de la legislación ambiental.

Desde la perspectiva más general, el mejoramiento de un catalizador HDS, surge desde el procedimiento de preparación. Actualmente se siguen diferentes directrices para la obtención de catalizadores más eficientes que los convencionales, éstas, se enfocan principalmente en ^[17]:

- Mejorar la hidrogenación del anillo aromático de los compuestos organoazufrados.
- Aumentar la acidez superficial del catalizador para isomerizar los grupos alquilo y acceder más fácilmente al átomo de S.
- Aumentar la cantidad de metal activo que puede ser Mo o W, así como la de sus promotores Ni o Co.
- Agregar aditivos como P, B, y F a las preparaciones del catalizador.
- Incorporar metales nobles tales como Pt, Pd y Ru.
- Utilizar soportes con área superficial y estructural de tipo jerárquica, como la MCM-41, carbono en distintas fases (grafito, carbón activado, grafeno, nanotubos de carbono NTC), TiO₂, TiO₂-Al₂O₃, entre otros.

Para poner en contexto lo anterior, mencionare algunos ejemplos. Diversas investigaciones sugieren que catalizadores del tipo NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃ modificados con flúor y boro causan variaciones en la acidez del catalizador y los metales activos, también señalan que el incremento en las concentraciones de F y B facilitan la dispersión del Ni, Co y Mo de la fase activa, provocando así, impactos favorables sobre las actividades de los catalizadores de hidrotratamiento sobre procesos HDS ^[21-23].

Por otro lado, catalizadores de Pt y Pd soportados sobre sílica amorfa para HDS profunda de combustibles diesel, reportan una mayor actividad en los compuestos organoazufrados 4,6-DMDBT en comparación con los catalizadores convencionales NiW o CoMo soportados sobre Al₂O₃ ^[24].

También, se han sintetizado catalizadores NiMo soportados sobre TiO₂ mesoporoso recubierto de grafeno, estos, presentan mayor actividad que los catalizadores convencionales bajo condiciones suaves para HDS de DBT [25].

1.7 Comentarios finales

Para finalizar, es conveniente reiterar que, para mejorar la calidad del aire, es necesario reducir las emisiones que generan los vehículos motorizados. Una solución posible para aquellos motores que utilicen diesel, tiene que ver con el mejoramiento de la calidad de combustible, especialmente mediante la reducción de azufre y contenido de aromáticos.

Hasta hace poco, los niveles de contenido de azufre podían ser alcanzados con la tecnología existente, pero los nuevos niveles requieren cambios más drásticos en el proceso de HDT. Más aún, debido a la demanda creciente de diesel, se necesita el uso de corrientes de baja calidad para lograr producir las cantidades de diesel requeridas.

En conjunto con las nuevas tecnologías de HDS, han emergido diversas tecnologías alternativas con la finalidad de obtener combustibles que cumplan con las legislaciones presentes y las propuestas para un futuro cercano. La aplicación de la destilación catalítica en conjunto con HDS es una de ellas. La adsorción reactiva, en la cual el átomo de azufre es removido de las moléculas por medio de un adsorbente y el hidrocarburo desulfurado se reincorpora al producto final es aplicable en casi todos los puntos de la refinería donde se requiere la desulfuración.

Debido a su gran flexibilidad en el diseño de reactores y condiciones de proceso, la adsorción reactiva puede ser adaptada a corriente con diferentes propiedades y composiciones. La oxidación selectiva de compuesto azufrados a hidrocarburos y productos azufrados volátiles podría ser otra alternativa, ya que

tiene como ventaja que se emplea aire en lugar de hidrógeno para llevarse a cabo, Sin embargo, la factibilidad termodinámica de este proceso en presencia de diferentes sistemas catalíticos, así como la purificación de los productos deben aun ser evaluadas.

Para aplicar alguna de las tecnologías emergentes, es necesario llevar un estudio exhaustivo de la ingeniería de la reacción. Finalmente, cabe señalar que la reestructuración de los reactores catalíticos es también un tema con gran potencial.

2

Estructura del Catalizador y Mecanismo de Reacción HDS

Durante este capítulo se expondrán los elementos principales de la estructura de un catalizador heterogéneo. Además, se presentaran algunos estudios previos de catalizadores para procesos de HDS. Por otro lado y consecuentemente se introducirán los aspectos teóricos que permitan explicar el mecanismo de reacción HDS.

2.1 Evolución del catalizador

A mediados del siglo XVIII, debido al crecimiento industrial, comenzaron a implementarse los primeros catalizadores, utilizados en las cámaras de plomo para elaborar el ácido sulfúrico, propuesto por J. Roebuck. Estos desarrollos continuaron su transcurso durante el siglo XIX, junto con la puesta en marcha de la fabricación catalítica de diversos compuestos inorgánicos como el cloro, anhídrido y el trióxido de azufre.

Años más tarde, a principios del siglo XX, se comenzaron a preparar catalizadores más sofisticados multicomponente, cuyo primer resultado de alta significación, fue la síntesis de Haber para la fabricación de amoníaco. A lo largo de éste siglo, se produjo un crecimiento exponencial de procesos catalíticos, principalmente en el área de la química orgánica y en el sector de producción de combustibles.

Los primero catalizadores heterogéneos para procesos de hidrotratamiento se originaron en los años 1920s, cuando investigadores alemanes desarrollaron catalizadores con base en sulfuros metálicos no soportados para la licuefacción del carbón. Más tarde, en la década de 1940s surgieron los primero catalizadores de molibdeno soportados sobre alúmina activada. Sin embargo, no fue sino hasta la década de 1960 y principios de 1970 que se desarrollaron catalizadores para cada “corte” de hidrocarburos provenientes de la destilación primaria.

En la década de 1980 el proceso de hidrotratamiento cobró gran importancia, gracias a que, en la reformación catalítica se obtenía hidrógeno barato necesario para el proceso de hidrotratamiento. A partir de esta década, de acuerdo con la influencia de las regulaciones ambientales, los procesos de

hidrotratamiento adquirieron gran importancia, ya que sin ellos es imposible obtener combustibles dentro de las especificaciones del contenido de azufre.

En general, los catalizadores de hidrotratamiento para HDS consisten en sulfuros mixtos CoMo, NiMo o NiW soportado en matrices de área específica elevada como γ -Al₂O₃ [1-4]. Específicamente, los catalizadores NiMo son excelentes en procesos HDN e hidrogenación [13]. Los catalizadores NiW se utilizan para hidrocrqueo e hidrogenación de aromáticos a concentraciones bajas de H₂S [25]. Para procesos HDS de dibenzotiofenos la combinación MoS₂ soportado en alúmina, presenta, una actividad mucho mayor para la remoción de S, N y O que los sulfuros de níquel y cobalto. Por lo que, el MoS₂ se considera el catalizador. No obstante, las fases sulfuradas de CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃ han mostrado una actividad considerablemente mayor que Mo/Al₂O₃. Consecuentemente, el cobalto y el níquel se consideran promotores del catalizador [13, 26, 27]. La elección del soporte con base alúmina se debe a su balance en términos de área específica (200-, 300 m²/g), control de tamaño de poros, alta dispersión de las fases sulfuradas debido a su gran afinidad por estas, resistencia mecánica y costo [10]. Como ya se ha mencionado, los catalizadores de hidrotratamiento son de los más aplicados en la industria y, por lo tanto, constituyen un área de investigación y desarrollo muy extensa.

2.2 Método de preparación de un catalizador para HDS

El objetivo principal, que persiguen los métodos de preparación de catalizadores - soportados para hidrotratamiento, es distribuir la fase activa de manera eficiente sobre la superficie del soporte.

Aunque existes varios métodos de preparación, los procesos comúnmente utilizados en la industria involucran los siguientes pasos:

- 1) Distribución del precursor de la fase activa.
- 2) Secado y calcinación.
- 3) Reducción (activación de la fase metálica)

En este sentido, la mayoría de los catalizadores para HDS se suelen sintetizar mediante procesos de impregnación o bien de co-impregnación [13, 27, 28]. El primer método, establece que se debe impregnar un soporte de Al_2O_3 con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, y posteriormente secar y calcinar. Después, el material resultante se vuelve a impregnar, ahora con una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, se seca y se calcina. Esta doble síntesis representa costos elevados a nivel industrial. Una alternativa muy utilizada, es aquella en la que ambos precursores de la fase activa son impregnados simultáneamente con el fin de acortar el procedimiento de síntesis y de bajar los costos de operación, y posteriormente se lleva a cabo el procedimiento de secado y calcinación.

2.3 Características de un catalizador heterogéneo.

La interacción química de dos fases distintas, en este caso un gas y un sólido son propios de la catálisis heterogénea, el catalizador a su vez, mantiene características exclusivas de su tipo, algunas de éstas se mencionan a continuación:

- **Soporte o sustrato**

El soporte catalítico es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y permite optimizar sus propiedades catalíticas. El soporte debe ser poroso y tener un área por gramo elevada y con ello una buena dispersión de la fase activa. Además, el soporte debe tener gran resistencia mecánica y térmica para soportar las condiciones extremas de reacción. En general, los soportes se clasifican de la siguiente forma:

- Soportes inertes como la sílice (SiO_2)
- Soportes con actividad catalítica como las alúminas (Al_2O_3), aluminosilicatos y zeolitas.
- Soporte con influencia en la actividad catalítica de la fase activa como la titania (TiO_2).

- **Fase activa**

Es la directamente responsable de la actividad catalítica y puede ser un metal (Pt, Ru, Cu, Mo, etc.) un óxido (CuO , RuO , etc.) o bien una combinación de varios elementos. Se debe distinguir entre dos tipos de catalizadores, los másicos y los soportados.

- Los *másicos* están constituidos exclusivamente por fase activa aun cuando no presenten en ellos sitios activos en cualquier punto de su masa, como por ejemplos las zeolitas.
- Los *soportados* mantienen, en su mayoría, un metal como fase activa, el cual se encuentra con interacción directa con el soporte, que suele ser principalmente un óxido de metal como el TiO_2 , Fe_2O_3 o algún elemento de la familia de las tierras raras como el La_2O_3 .

- **Promotor**

Es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar el desempeño de un catalizador en cualquiera de sus propiedades. Existen dos tipos de promotores: texturales, los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y electrónicos los que aumentan la actividad.

- **Selectividad**

La selectividad de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Un catalizador es más selectivo mientras mayor concentración de producto deseado se obtenga al total de productos posibles. Valores bajos de selectividad suponen pérdidas elevadas de materia prima, problemas de eliminación de los productos indeseables y mayor costo de operación.

- **Estabilidad Química**

Debe ser resistente al envenenamiento y al cambio de estructura cristalina. El envenenamiento de los catalizadores es debido a la acción específica de ciertos cuerpos accidentalmente presentes como trazas en los reactivos, que producen una caída de actividad extremadamente rápida. El envenenamiento puede ser reversible o irreversible.

2.4. Estructura de un catalizador heterogéneo

En esta sección se presentan algunas de las principales investigaciones que arrojan información valiosa para el estudio de la estructura de los catalizadores heterogéneos para procesos HDS.

2.4.1 Precursor del catalizador en estado oxidado

Desde hace varios años, los catalizadores Ni(Co)Mo/ γ -Al₂O₃ en estado oxidado han sido objeto de investigación. Esto, debido a la fuerte interacción que presenta el molibdeno y los grupos hidroxilo en la superficie de alúmina. En principio se creía que dicha interacción favorecía la formación de una monocapa de MoO₃ sobre el sustrato [29]. Sin embargo, Massoth sugirió que el MoO₃ no se presente como una monocapa sino como agrupaciones unidimensionales en forma de cadena de MoO₂ sobre el sustrato γ -Al₂O₃ [30]. Este hecho, también lo demuestran estudios combinados de H-NMR y quimisorción a temperatura baja [31] y numerosas pruebas de EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine- Structure Spectroscopy) [32-34]. Dichas pruebas reportan que el Mo está presente en estructuras sin un orden significativo más allá de la primera fase de coordinación.

Posteriormente, las investigaciones de los catalizadores de Mo, promovidos con Ni y Co, confirmaron que existe una interacción entre Mo-Ni o Mo-Co en el catalizador en estado oxidado. Estos hechos, permitieron un orden de impregnación de las especies, sugiriendo, primero Mo y luego Ni o Co.

Los catalizadores en los cuales se impregna primero el Mo presentan, una mayor actividad catalítica. Se ha sugerido que los cationes Ni o Co interactúan con la fase de polimolibdato formando un heteropolimolibdato [35,

^{36]}. Este tema ha sido objeto de discusión de varias publicaciones; se observa que las bandas de infrarrojo de NO adsorbido en CoMo/Al₂O₃ se desplaza de aquellas de NO adsorbido en Co/Al₂O₃ ^[37], y las señales de Raman observadas para especie de óxido de molibdeno polimérico disminuyen cuando aumenta la carga de Co en catalizadores CoMo/Al₂O₃ ^[38]. Estos resultados sugieren que los cationes Ni y Co interactúan con las especies MoO_x altamente polimerizadas para formar especies en las que el Ni o Co se encuentran en proximidad y de esta manera están bien posicionadas para formar la fase activa de Ni(Co)-Mo-S durante la sulfuración. De esta manera los iones de Ni o Co interactúan menos con el soporte y por lo tanto pueden ser aprovechados de manera más eficiente.

La razón de interacción de los cationes de Ni y Co con los oxoaniones de Mo o especies Mo poliméricas se debe a que en condiciones normales de impregnación (pH~5), los óxidos de Mo están cargados negativamente, atrayendo los cationes, mientras que la superficie de alúmina está cargada positivamente.

2.4.2 Catalizador en estado sulfurado

Otro aspecto fundamental en los procesos catalíticos de hidrodesulfuración consiste en la aplicación del agente sulfurante. Para que los sistemas catalíticos bimetálicos como CoMo, NiMo, NiW, presentan su mayor actividad, estos deben ser “presulfurados” antes de llevar a cabo las reacciones de HDS ^[39]. El proceso de presulfuración consiste en llevar la fase metálica del metal activo a disulfuro metálico, formando la fase activa útil para HDS.

Existen dos métodos comunes para este fin: sulfuración en fase gaseosa y sulfuración en fase líquida. La sulfuración en fase gaseosa consiste en hacer pasar na corriente de H₂S (o CS₂)/H₂ sobre el catalizador a 400°C durante 2h ^[40-46]. Este es el tipo de presulfuración más aplicado en investigación científica, no

obstante, en la práctica industrial rara vez se utiliza este método, y en su lugar se utiliza agentes sulfurantes en fase líquida^[47]. Adicional a H_2S y CS_2 , otro tipo de agentes sulfurantes son: mercaptanos, polisulfuros y sulfóxidos. La cantidad de azufre que proporciona al catalizador depende de las relaciones estequiométricas derivadas del contenido de metal activo. Es común aplicar un exceso para garantizar sulfuración completa.

2.4.2 Sulfuro de Molibdeno

El sulfuro de molibdeno (MoS_2) es un componente cristalino de azufre y molibdeno, se da de manera natural como mineral molibdenita. El MoS_2 tiene una estructura hexagonal laminar, similar al grafeno. La celda unitaria consta de tres capas de átomos S-Mo-S, es decir, los átomos de molibdeno están intercalados en dos capas de átomos de azufre y un plano intermedio de átomos de Mo coordinados en forma de anti-prisma trigonal con seis átomos de S (Figura 2.1).

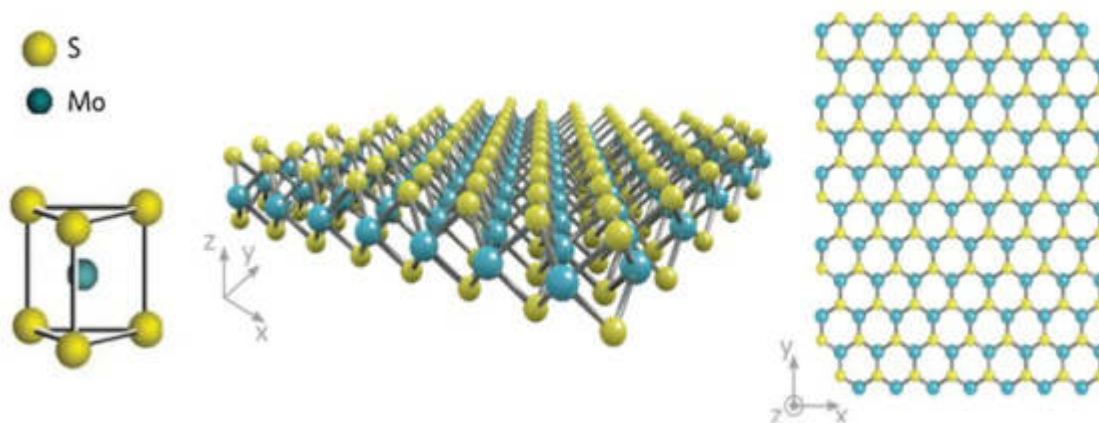


Figura 2.1. Estructura del sulfuro de molibdeno (MoS_2).

El sulfuro de molibdeno pertenece a una clase de materiales llamados “dicalcogenuros de metales de transición”. Los materiales de esta clase pueden cristalizar en estructura hexagonal (2H), octaédrica (1T), octaédrica distorsionada (1Td). Aunque todas estas fases consisten de un átomo metálico (M) entre dos capas del átomo calcogeno, solo la fase 2H es semiconductora y el resto de las fases exhiben el carácter metálico. En el MoS₂ bidimensional la estructura de mayor ocurrencia es la 2H que es termodinámicamente más estable con simetría de grupo puntual D_{6h}. La constante de red de MoS₂ se reporta en 0.322 nm con una longitud de enlace covalente de Mo-S de 0.243 nm y un ángulo de enlace de S-Mo-S de 80.56°. Una monocapa de MoS₂ posee un módulo de Young de 270 ± 100 GPa. Este valor es superior al del acero y al de MoS₂ tridimensional. La resistencia a la ruptura del MoS₂ bidimensional es de 22 ± 4 GPa, de aquí que la monocapa pueda ser deformada y doblada a un radio de curvatura de 0.075 nm sin pérdida de sus propiedades relativas. Su estabilidad planar y flexibilidad mecánica lo hace un candidato prometedor para la fabricación de sistemas MoS₂ unidimensional (1D) y cero-dimensional (0D)^[48, 49].

2.4.3 Estructura del catalizador de MoS₂ no promovido

Un catalizador de Mo/Al₂O₃ sulfurado, crece con dimensiones relativamente grandes en el plano paralelo al plano basal (001) ^[13,35]. Investigaciones realizadas en catalizadores modelo (Mo₂S crecido en películas de γ-Al₂O₃ soportados en superficies de MgAl₂O₃) han demostrado que el MoS₂ crece con su plano basal paralelo a la superficie (111) de la γ-Al₂O₃ y perpendicular a la superficie (100) (Figura 2.2). Esta observación sugiere que las orillas de los cristales de MoS₂ se encuentran unidas a la superficie (100) de la γ-Al₂O₃ mediante enlaces Mo-O-Al ^[50].

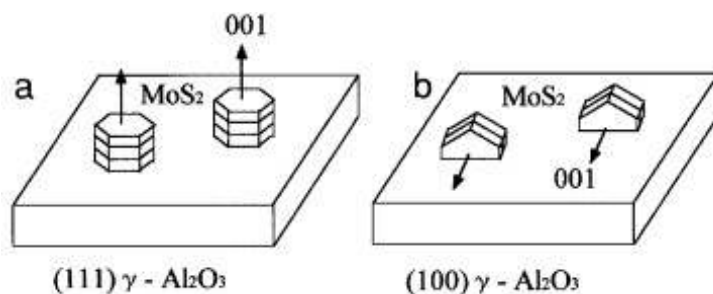


Figura 2.2. Efecto de la orientación del soporte γ -Al₂O₃ en la microestructura de los cristalitas de MoS₂.

El catalizador convencional consiste principalmente de estructuras bidimensionales, no apiladas (monocapas). Las estructuras apiladas sólo se observan a temperaturas de sulfuración elevadas. De hecho, los catalizadores preparados a temperaturas altas generalmente presentan mayor actividad en HDS profunda y se ha sugerido que esta reactividad modificada se debe a estos cristalitas apilados, en contraste con la monocapa [13,50].

Se sabe que el plano basal de los cristales MoS₂ es catalíticamente inactivo, por lo que la actividad del proceso de HDS está asociada con los sitios localizados en las terminaciones de los cristalitas. Daage y Chianelli (1994) [56] propusieron un modelo estructural como modelo “rim-edge” (borde-orilla) donde la partícula de catalizador puede describirse como un conjunto de discos apilados (Figura 2.3). Este modelo postula que hay distintos tipos de sitios. Los sitios en la base se consideran inertes, la hidrogenólisis se lleva a cabo tanto en los sitios de borde. Estos resultados indican que la morfología de cúmulos de MoS₂, afectan el desempeño catalítico, independientemente de la presencia del promotor.

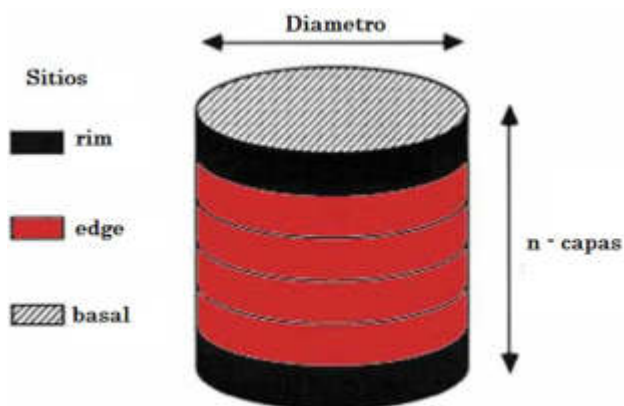


Figura 2.3. Modelo Rim/edge de una partícula. Adaptado de [56].

Debido a que la morfología de la fase sulfurada determina la naturaleza de las orillas/bordes expuestos, el estudio de ésta es un aspecto importante para poder entender la reactividad del catalizador.

2.4.4 Estructura del catalizador MoS_2 promovido

De acuerdo con diferentes investigaciones, se dice que, el efecto de los promotores sobre el cristal MoS_2 está relacionado con el efecto que tiene la presencia de aquellos sobre la geometría del cristal de Metal- MoS_2 formado. En general el cristal MoS_2 es triangular, y la presencia de metales promotores hace que estos trunquen la nucleación de los cristales hacia una figura triangular, y se coloquen en los bordes, formando una hexagonal (Figura 2.4). Dependiendo del metal promotor utilizado, así será la longitud de estas fronteras de metal promotor, siendo mayor para el metal menos promotor que es el hierro, siguiendo el cobalto y por último el níquel, con el mejor efecto.

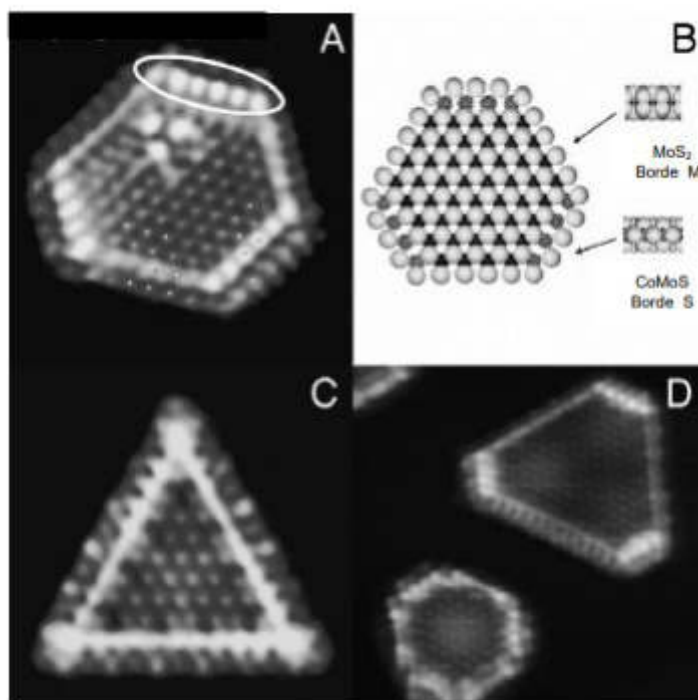


Figura 2.4. Imágenes STM de Co-Mo-S (A), MoS₂ (C), Ni-Mo-S (D) y un modelo con esferas de la monocapa Co-Mo-S (B), adaptado [5, 14, 15, 16]

No obstante, aunque existen extensas investigaciones de catalizadores para HDT, la fase activa del catalizador siempre ha sido tema de debate. Voorhoeve [57] propuso que los átomos de Co se encontraban intercalados entre capas de MoS₂ (modelo de intercalación), mientras que Farragher y Cossee [58] sugirieron que los iones del promotor se encontraban de manera alternada en las orillas de los cristales de MoS₂ (modelo de pseudo-intercalación). Alternativamente, Delmon [59] propuso el modelo del “control remoto” o “contacto sinérgico”, en el cual el contacto físico entre fases de Co₉S₈ y MoS₂ es la explicación para el efecto del promotor, la fase de Co₉S₈ causa la difusión interfacial del hidrógeno adsorbido, mejorando así la actividad de la fase MoS₂.

Ratnasamy y Sivasanker ^[60] propusieron por primera vez el modelo más aceptado en la actualidad, llamado “Co-Mo-S”, en el cual los átomos de Co decoran las orillas de las capas de MoS₂. Sin embargo, Topsoe y Topsoe ^[61] fueron quienes encontraron la evidencia experimental, por medio de espectroscopia de infrarrojo de NO adsorbido, que respalda dicho modelo. Por medio de espectroscopia Mossbauer de emisión (MES). Topsoe y col. ^[62,64] asignaron una señal específica del Co a la fase “Co-Mo-S”, la cual es diferente de la obtenida para el sulfuro de cobalto Co₉S₈. Wivel y col. ^[65] observaron una correlación lineal entre la cantidad de iones de Co presentes en esta fase “Co-Mo-S” y la actividad del catalizador en HDS de tiofeno. La observación directa de los átomos del promotor en las orillas de los cristales de MoS₂ fue obtenida por Microscopía Electrónica Analítica ^[65]. El término “Co-Mo-S” estrictamente debe utilizarse para describir la estructura local de las orillas de los cristales de MoS₂ que consisten de átomos de Co, Mo y S. Una descripción de estos sistemas con Co monoatómico en las orillas de los cristales de MoS₂ fue realizada por mediciones de espectroscopia Mossbauer por Craje y col ^[66]. Ellos demostraron que las pequeñas partículas de CoS_x localizadas en las orillas del MoS₂ difieren en tamaño y ordenamiento, dependiendo de parámetros como temperatura de sulfuración, relación Co/Mo y soporte catalítico utilizado. Craje también propone que el número de átomos de Co involucrados es una partícula de sulfuro de Co para una relación Co/Mo elevada llega a ser tan grande que se puede formar una fase de tipo Co₉S₈. En esta situación límite, el modelo de contacto sinérgico puede aplicar ^[67].

En el caso de los catalizadores de HDS soportados en alúminas, existen indicaciones de la existencia de dos diferentes tipos de fases que contienen estructuras tipo “Co(Ni)-Mo-S” ^[68, 69]. Las estructuras de “tipo I” se caracterizan porque el Mo no se encuentra sulfurado en su totalidad y se encuentra unido al soporte por enlaces Mo-O-Al, mientras que las estructuras “tipo II”, las cuales son más activas, se encuentran totalmente sulfuradas. Se

ha sugerido que sugerido que la diferencia en el grado de sulfuración de los MoS_x afecta directamente la actividad catalítica. Mientras que las técnicas convencionales de preparación de catalizadores se obtienen estructuras tipo I, las estructuras tipo II pueden obtenerse al utilizar mayor temperatura de calcinación, como lo demostraron Candia y col. [68].

Para catalizadores CoMo soportados en η- alúmina. Van Veen y col. [69]. encontraron que estructuras tipo II soportadas en carbón exhibían una actividad catalítica en HDS de tiofeno en fase gas noble en comparación con estructuras similares soportadas (tipo II) en alúmina, demostrando que existe un efecto adicional del soporte sobre la fase activa.

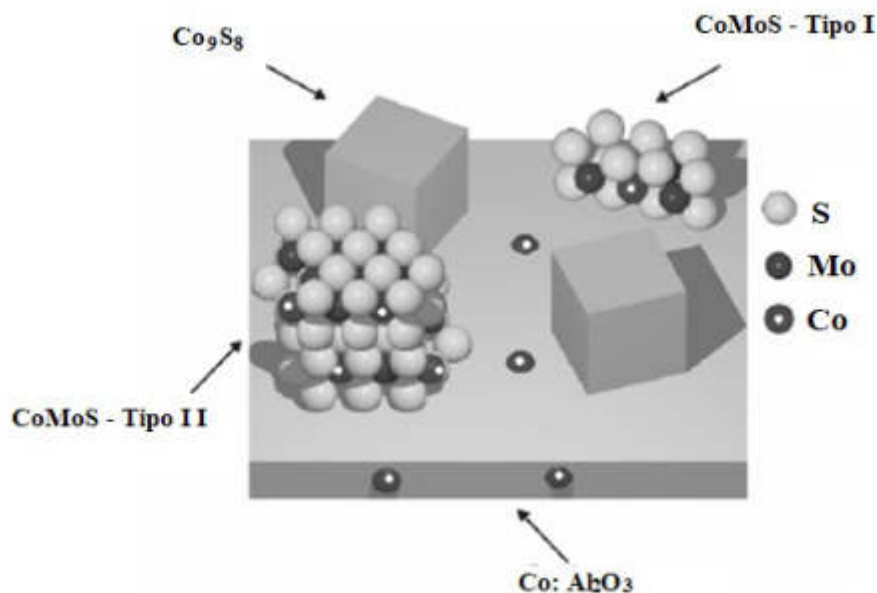


Figura 2.5. Esquema representativo de las diferentes fases sulfuradas presentes en los catalizadores CoMo/Al₂O₃ (adaptado de [13]).

Otras explicaciones acerca de la alta actividad catalítica en HDS con catalizadores bimetálicos incluyen el modelo de Bond Energy estudiado por Norskov, Clausen y Toposoe [70, 71], y los cambios en la densidad electrónica entre el Mo y el promotor propuesto por Harris y Chianelli [72, 73] y Simi y Johnsons [74 – 76].

El modelo Bond Energy describe la energía del enlace metal-azufre (M-S) para los sulfuros de metales de transición (TMS) 3d, 4d y 5d y concluye que una alta actividad catalítica está relacionada con una baja energía de enlace M-S para los TMS [70]. De acuerdo con este modelo, la alta actividad en HDS para TMS es consecuencia de que la baja energía M-S promueve la creación de un gran número de vacancias de azufre. El efecto sinérgico entre el Co(Ni) y el Mo se explicó mediante una ocupación intermedia de orbitales d en estos sulfuros mixtos, la cual es similar a la que presentan los sulfuros de los metales de transición más activos [70, 71]. Este mismo trabajo sugiere que una energía de enlace M-S baja y, como consecuencia, un número de vacancias alto, es la base para una buena actividad catalítica.

2.4.5 Interacciones Soporte / Catalizador

Es bien sabido que, en los catalizadores soportados, el soporte puede no actuar solo como portador inerte sobre el cual se dispersa la fase activa o incrementa la estabilidad térmica del catalizador. Sino que, además las propiedades electrónicas de la superficie, intrínsecas o inducidas por el método de preparación, determinan la extensión de las interacciones metal-soporte, las cuales están relacionadas con la actividad catalítica del catalizador [78]. Por ello, se ha puesto gran intención al desarrollo de nuevo soportes que presenten propiedades fisicoquímicas superiores a los soportes tradicionales.

En la actualidad, el soporte más utilizado en procesos de hidrotratamiento ha sido la alúmina, debido a que es estable, contiene sitios ácidos y básicos, tiene relativamente alta área superficial y es mesoporosa, se forma de diferentes maneras y su costo es bajo. La interacción metal-soporte resulta en algunos casos ventajosa dado que permite obtener dispersiones altas de fase activa, así como estabilidad elevada de estas fases durante la operación [79,80]. Sin embargo, esta interacción con los metales puede resultar demasiado fuerte, y como resultado puede modificar las características de la fase activa, por reacciones en estado sólido entre el metal y la alúmina, formándose especie catalíticamente menos activas. Por todo ello, el incidir en la naturaleza del soporte aparece como una vía importante para el desarrollo de nuevos catalizadores con funcionalidades mejoradas [81].

2.4.6 Otros soportes

Debido a que la desactivación es uno de los principales problemas a superar sin tener que comprometer la actividad y selectividad en el desarrollo de catalizadores para HDS, se ha estudiado sobre el efecto que otros soportes pueden tener en la reacción y han propuestos óxidos inorgánicos y carbón activado para lograr estos objetivos. Las diferencias en las actividades catalíticas debidas al cambio del soporte se pueden atribuir a interacciones metal-soporte, que afectan la dispersión y morfología de los componentes activos. En general, fuertes interacciones entre los iones depositados con el soporte provocarán un retardo en su sulfuración y formarán fases con baja actividad [82].

El carbón activado ha sido propuesto como una opción por ser hidrofóbico y evitar la de desactivación por agua. Kouzu & col. reportaron catalizadores NiMo con soporte de carbón, con el fin de examinar el efecto de las propiedades del soporte sobre la HDS a 4,6- DMDBT. De acuerdo con su estudio la

actividad de HDS, medida a 320° C usando autoclave, tendía a mejorar con el aumento en la superficie del carbón activo [83].

Estudios más recientes utilizan soportes de zeolita para catalizadores Co y Mo, decorados con diferentes porcentaje de carbón activado. Saleh, Sulaiman & AL-Hammadi, reportaron que el soporte híbrido zeolita/carbón activado al 50% mostró una mejor dispersión de nanopartículas metálicas, conservando sus funcionalidades texturales, superficiales y acidez reducida, permitiendo así un mejor desempeño del 98% de conversión en la hidrodesulfuración del combustible modelo [84].

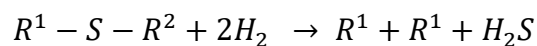
En el capítulo siguiente se expondrá la importancia y características de soportes catalíticos con base a materiales carbonosos.

2.5 Mecanismo de reacción HDS

La hidrodesulfuración (HDS) es una reacción utilizada en el hidrotratamiento (HDT) de cortes petroleros en presencia de hidrógeno y un catalizador, lográndose con estos, la remoción del H₂S, lo que produce, tanto la disminución de la corrosión de las tuberías aguas abajo, evitar el envenenamiento de los catalizadores de otros procesos y reducir las emisiones contaminantes que contribuyen a la lluvia ácida. Es importante entender y controlar el comportamiento de la reacción HDS, cuya intensidad varía en relación con las condiciones de reacción, el catalizador utilizado y la concentración de heteroátomos en las corrientes tratadas [85].

Esencialmente la reacción de hidrodesulfuración se basa en la hidrogenólisis del enlace C-S en los compuestos de este tipo, ya sea de cadena abierta (sulfuros o tioles) o de heterociclos (tiofeno, benziotiofeno y

dibenziotiofeno principalmente) en presencia de un catalizador heterogéneo. La reacción química se puede esquematizar de la siguiente forma:



Ecuación 2.1

La eliminación del azufre de estos compuestos está relacionada con el concepto de reactividad. Diversos autores implícitamente han definido la reactividad como la facilidad con la que reaccionan diferentes compuestos de la misma clase, comparativamente entre sí, en condiciones de reacción semejantes. La mayoría de los autores asocian la reactividad a la constante de velocidad de reacción, definiendo para ello una ecuación cinética. La reactividad, básicamente, es función de la estructura química y, en una familia de compuestos derivados, de la complejidad de la misma. Estudios cinéticos han demostrado que la velocidad de reacción de la HDS, aumenta con la reducción del contenido de azufre [86, 87].

La velocidad de reacción de hidrogenólisis del enlace C-S en diferentes tipos de compuestos azufrados, ha sido evaluada en la literatura [88] llevando a una regla general; con algunas excepciones, la reactividad por orden genérico del enlace C-S presenta el siguiente patrón:



Ecuación 2.2

A medida que las moléculas incrementan su grado de complejidad y peso molecular, es frecuente observarlas en fracciones del petróleo más pesadas.

Diversos autores [89] han evaluado la termodinámica de hidrodesulfuración de compuestos órganoazufrados, y la definen como reacción exotérmica e irreversible a las condiciones típicas de operación (340 – 425° C y 55 – 170 atm).

La entalpía de la reacción de HDS de mercaptanos, sulfuros y heterocíclicos en fase gas, muestra que al aumentar la complejidad de la molécula, la reacción se hace más exotérmica e irreversible. La constante de equilibrio de la reacción disminuye cuando aumenta la temperatura, acorde con la exotermicidad de la HDS.

A la fecha, no se han reportado datos termodinámicos para compuestos organozufrados más pesados que el DBT, la mayoría de los cuales están presentes en cortes del petróleo de elevada temperatura de ebullición. Sin embargo, el resultado para dibenzotiofeno sugiere que la HDS de moléculas más pesadas es favorable termodinámicamente a las condiciones típicas de operación. Por lo tanto, existen distintas rutas por las cuales el azufre puede ser removido de una molécula y dichas rutas cambian dependiendo de la estructura del compuesto. En este trabajo se analizará el mecanismo de reacción para la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

Houalla & col. ^[90] detallaron las vías de reacción para la hidrodesulfuración de DBT utilizando un catalizador $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 300°C y 102 atm. Esta red de reacción se lleva a cabo por dos vías, las cuales se conocen como hidrogenólisis o desulfuración directa (DDS), e hidrogenación (HYD). La desulfuración directa es la vía que aporta un 80% de la velocidad global de la hidrodesulfuración, además, es tres veces más rápida que la vía de hidrogenación, como han confirmado muchos autores en las últimas décadas.

Como producto principal se obtiene el bifenilo (BF), que se hidrogena lentamente para producir el ciclohexilbenceno (CHB). En la ruta de hidrogenación, el dibenzotiofeno conserva su heteroátomo de azufre, pero se hidrogena en uno de los anillos aromáticos para producir el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y el hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) los cuales se encuentran en equilibrio en las condiciones de HDS.

Estos compuestos se hidrogenan rápidamente, llevándose a cabo la ruptura del C-S y la eliminación del átomo de azufre de la molécula para producir ciclohexilbenceno (CHB) y sulfuro de hidrógeno (H_2S). Por último, el biciclohexano (BCH), es el producto totalmente hidrogenado del CHB, pero esta reacción es muy lenta en comparación con las demás [91, 92, 93].

Por otra parte, se ha demostrado que la relación entre la velocidad de reacción de la vía de desulfuración directa e hidrogenación puede cambiar dependiendo del catalizador empleado. Son-Ki & col. [94] y Houalla & col [90] demostraron que la vía de hidrogenación es más rápida que la desulfuración directa si se emplea un catalizador $NiMoS/Al_2O_3$ en las mismas condiciones de temperatura y presión que con un catalizador $CoMoS/Al_2O_3$. Bhide [96] propuso que la hidrogenación de DBT es mayor a altas presiones al aumentar el consumo de H_2 en la HDS. Por lo tanto, podemos concluir que la ruta de reacción dependerá en gran medida del catalizador que se utilice en la reacción de hidrodesulfuración.

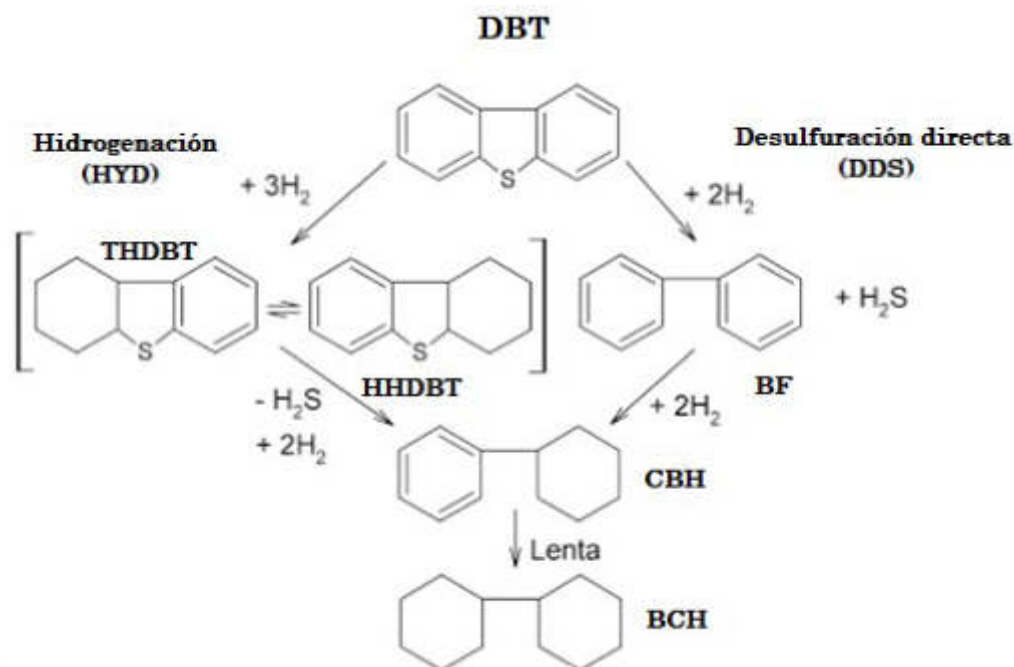


Figura 2.6. Mecanismo de reacción HDS de DBT.

3

Materiales basados en Carbón como Soportes Catalíticos

Durante este capítulo se expondrá la importancia de los materiales de carbono aplicados a la catálisis. Se describirán las propiedades físico-químicas de los nanomateriales tales como, grafeno, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido y se mencionaran algunos estudios previos de estos materiales como soporte catalítico.

3.1 Materiales basados en carbón

El carbón, es el cuarto elemento más abundante del universo y uno de los elementos más abundantes de la Tierra. Se puede encontrar en la corteza terrestre u oceánica, en la hidrosfera y en la atmósfera. Éste, es el elemento a excepción del hidrógeno, que forma más compuestos químicos, de naturaleza tanto orgánica como inorgánica, pudiendo formar enlaces entre distintos átomos de carbono o con otros elementos.

La versatilidad del átomo de carbón se debe a la estructura electrónica que presenta $1s^2 2s^2 2p^2$ (Figura 3.1 - a), ya que tiene dos electrones desapareados. Los electrones, pueden reorganizarse para formar orbitales híbridos con los átomos vecinos, gracias a la baja diferencia energética existente entre estos dos niveles. Para ello, los electrones pasan por un estado pre-hibridación de excitación, donde uno de los electrones del orbital 2s promociona a un orbital 2p, tomando, por tanto la configuración $1s^2 2s^1 sp_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ (Figura 3.1 - b).

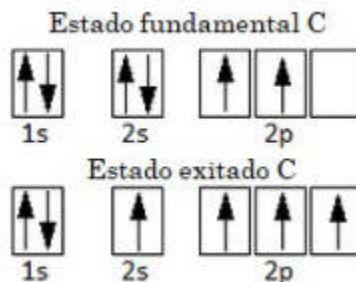


Figura 3.1. Esquema de la configuración electrónica del carbono, a) estado fundamental, b) estado excitado.

En función de los orbitales que intervengan para la formación de los orbitales híbridos equivalentes, se pueden generar distintos tipos de orbitales híbridos: sp^3 , sp^2 y sp . En la tabla 1 se recogen características propias de las hibridaciones posibles, así como ejemplos de las estructuras más habituales.

| | Configuración electrónica | Estereoquímica | Enlaces | Estructuras |
|--------|---------------------------|---|---------------|--|
| sp^3 | $1sp^2 sp^3 sp^3 sp^3$ | Estructura tetraédrica $109,5^\circ$ | σ | Compuestos alifáticos, diamante, grafito |
| sp^2 | $1s^2 sp^2 sp^2 sp^2 p^1$ | Trigonal 120° | σ, π | |
| sp | $1s^2 sp sp p^1 p^1$ | 180° | σ | carbinos |

Tabla 3.1. Hibridaciones de C y sus características estructurales.

La tarea de clasificar a los materiales basados en carbono, no es sencilla. Algunos autores como Heimann^[95], han apoyado la propuesta, en la que las estructuras de C se pueden catalogar teniendo en cuenta la hibridación y el tamaño, tal y como se aprecia en la figura 3.2. Esta clasificación atiende principalmente a su hibridación. Como materiales con hibridaciones puras, se encuentran los alótropos de C: carbinos (sp), grafito (sp^2) diamante y faujasita (sp^3). También, con hibridación claramente sp^2 se encuentran las agrupaciones de nano-láminas de grafeno o grafito, o el propio grafeno. Además, de los materiales que se sitúan en los vértices, cuyas hibridaciones son puras, se encuentran otros sólidos carbonosos que se sitúan tanto en el interior como en las aristas del triángulo, lo que indicaría una mezcla en la hibridación de sus enlaces. Estos materiales han sido denominados por Tanabe y col. ^[96] como aleaciones de carbono. Este término, “aleaciones de carbono”, acoge a un

número muy amplio y puede referirse tanto a compuestos carbono-carbono, como a compuestos carbono con presencia de heteroátomos, teniendo en común la mayoría de ellos una contribución importante de la hibridación sp^2 . Por ello, es lógico pensar que la estructura gráfitica sea de especial relevancia en el ámbito de materiales basados en carbono. Entre otros, podrían catalogarse como aleaciones de C los nanotubos, o estructuras derivadas de estos, los negros de humo, las nanocebollas de carbono, fullerenos, todos ellos con hibridación mixta $sp^2 - sp^3$.

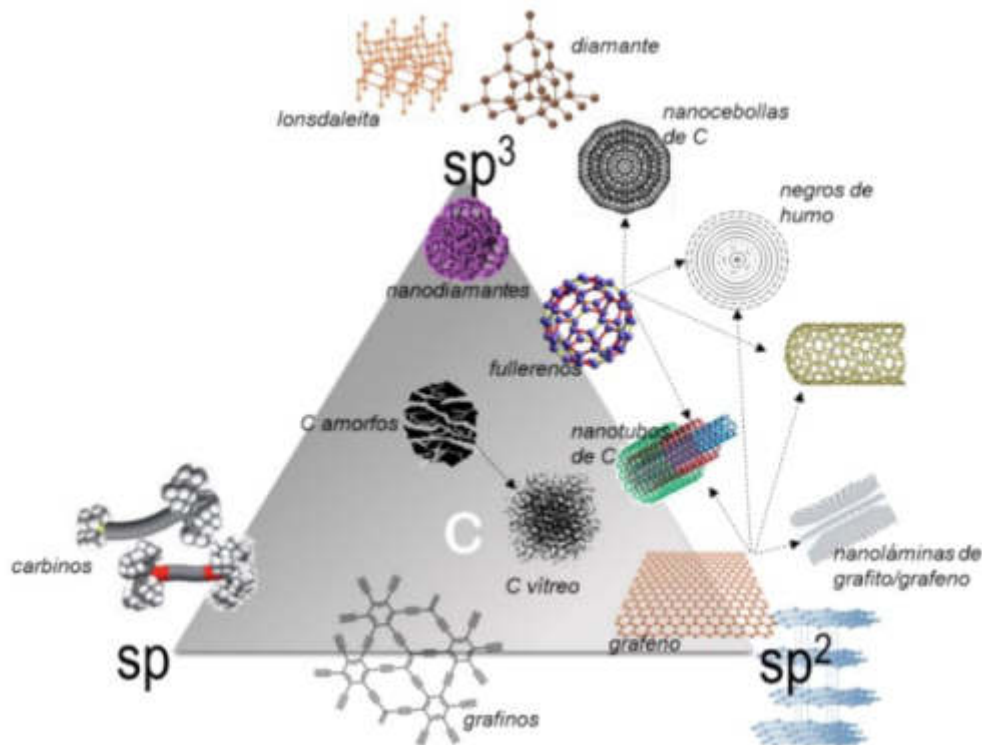


Figura 3.2. Clasificación de nano-materiales de C en base a su hibridación y relación con las fases alotrópicas [95].

Debido a la especial relevancia que adquiere la hibridación sp^2 , cuyo máximo exponente es el grafito, surge otro modo de clasificar los materiales de carbono tomando como referencia el grafito como máximo grado de perfección estructural, pudiéndose clasificar en materiales gráfiticos, y no gráfiticos. Los

primeros dispondrán las capas de grafenos orientados paralelamente, entre sí y al plano, creando una red cristalina similar a la del grafito; los no grafiticos son aquellos que a pesar de presentar planos grafénicos, no presentan ese orden tridimensional. Sin embargo, estos se dividen a su vez en grafitizables, parcialmente grafitizables y no grafitizables (Figura 3.3).

Rosalin Franklin ^[97] definió a los sólidos grafitizables como un conjunto de unidades turbostráticas orientadas paralelamente, lo que supondría un orden pregrafítico. Entre las formas grafitizables, se encuentran el coque, la brea, la mesafase carbonosa, el carbón pirolítico y buena parte de las fibras de carbono. Por otro lado, si las unidades disponen de modo aleatorio, y separadas por otras especies desordenadas de carbono, se denominan no grafitizables. Entre estas especies destacan el negro de humo, el hollín, el carbón vítreo, el carbón activado, el carbonizado, algunos carbones minerales, y el carbón vegetal.

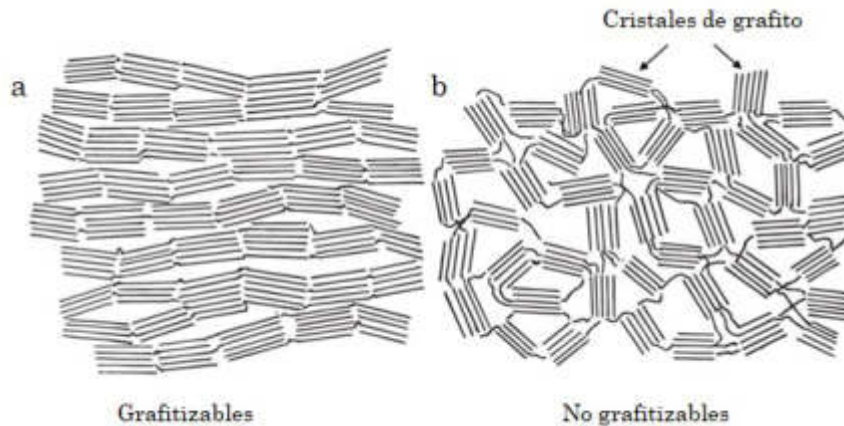


Figura 3.3. Ilustración de las estructuras grafitizables a) y no grafitizables b), basada en las cifras presentadas por Franklin.

El Comité Internacional para la Caracterización y la Terminología del Carbono (ICCCT), determina que un carbón grafitizable será aquel que siendo no grafitico pueda transformarse en carbón grafitico mediante tratamiento térmico (máx. 3000°C en atmósfera inerte), mientras que los no grafitizables, en estas condiciones no podrán alcanzar esta estructura. Las resinas fenólicas y poliméricas son ejemplos de precursores no grafitizables.

La gran versatilidad que presentan los materiales basados en carbono, reside en la posibilidad de alterar su estructura o modificar su composición. Una de las alternativas más utilizada es la de alterar la composición del material carbonoso mediante un proceso de dopaje, lo que produciría una serie de cambios en las propiedades eléctricas y mecánicas en general.

El nitrógeno, como átomo dopante en materiales carbonosos, puede inducir mejoras en las propiedades electrónicas creando modificaciones electrónicas tipo n.

Asimismo, el N puede introducirse de distintos modos en la red estructural del material carbonoso, como se puede observar en la Figura 3.4. Los grupos más habituales son piridínico (N-6) y pirrólico (N-5) correspondiendo ambos a nitrógeno que sustituyen a un carbono en una red carbonosa. En ambos casos lo más común es encontrarlos en los extremos o bordes del plano grafitico, aunque en ocasiones N-5 se coloca en una zona interna de la red reticular, creando un hueco donde puede alojarse también un N-6. El N-cuaternario (N-q) o también conocido como grafitico, se coloca en la posición de un carbonoso de la red grafitica. Se pueden obtener distintas funcionalidades oxidadas entre las que destacan los óxidos de piridina (oxN-6), aunque también se sabe que puede haber otro tipo de óxidos de nitrógeno (Figura 3.4) [98, 99].

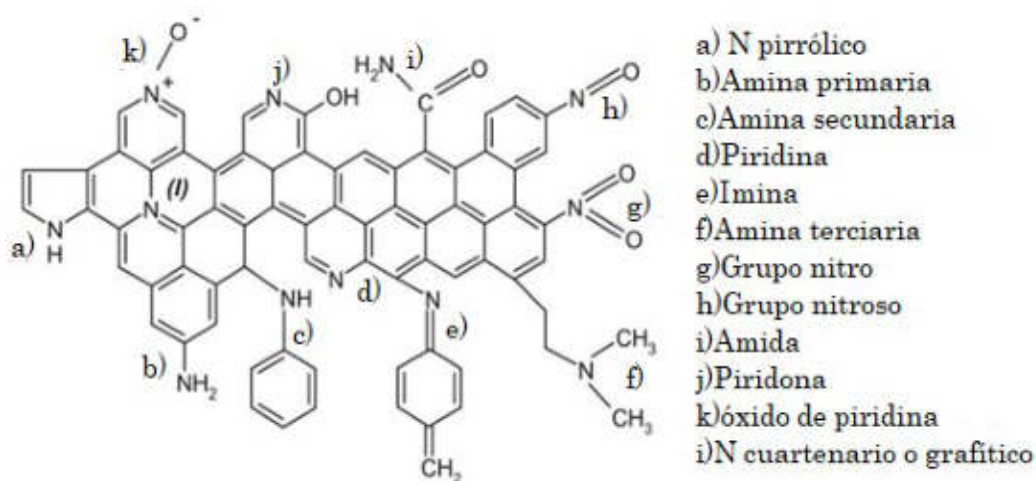


Figura 3.4. Grupos funcionales nitrogenados que puede albergar un material carbonoso [99].

En el caso de los óxidos de grafeno (OG), la hidracina (N_2H_4), es aceptado como un reactivo que puede reducir el OG de forma efectiva, ya que tiene la capacidad de insertarse durante la reducción en la estructura de carbono formada por las láminas grafénicas, además de eliminar los grupos oxigenados de OG para obtener óxidos de grafeno reducido (OGr).

La hidracina a su vez tiende a unirse con los grupos oxigenados, generando diferentes grupos de N, tales como aminas o hidrazonas entre otros [100], lo que puede ser aprovechado para incorporar heteroátomos en la estructura grafénica. Por tanto, los cambios que provoca el dopaje de carbonos, lo ha hecho popular en diversas aplicaciones, incluso a nivel industrial.

3.2 Aplicaciones de materiales carbonosos en catálisis

En los últimos años los materiales carbonosos, han sido objeto de estudio debido a que juegan un papel fundamental en la catálisis. Su estabilidad en medios con pH moderadamente ácido y/o básico, así como a altas temperaturas, permite que estos materiales puedan actuar como catalizadores *per se* o como soporte de diversas fases activas, haciendo una clara influencia según su naturaleza en las propiedades del catalizador en conjunto.

Algunos factores de vital importancia para los materiales carbonosos son las propiedades texturales y la transferencia de protones y electrones en la red carbonosa [101]. Estrechamente relacionado con ello, está la química superficial de los carbones; dependiendo del tipo de borde de la estructura del material, y la presencia de heteroátomos y sus enlaces, se podrán encontrar distintas funcionalidades que podrán actuar como sitios activos para determinadas reacciones, tal y como se muestra en la figura 3.5.



Figura 3.5. Sitios activos catalíticos en un dominio grafénico debido a incorporación de heteroátomos.

Adaptada de [102]

Debido a la gran variedad existente de los materiales basados en C, y todas las posibles modificaciones que pueden mostrar, es de esperar que las reacciones catalizadas por estos materiales sean muy numerosas. Materiales tan conocidos como los carbones activados, pueden ser utilizados en la oxidación del ácido oxálico o del ferrocianuro, Por otro lado, el grafito es reconocido por sus propiedades catalíticas en reacciones redox, de sustitución tipo Friedel –Crafts de benzaldehídos, o en ruptura de éteres [103]. Materiales más sofisticados como los óxidos de grafeno actúan como catalizadores en reacciones de aza-Michael y Mukaiyama-Michael entre otras [104].

Son muchas las reacciones de las que se tienen constancia por parte de grafeno y grafenos dopados con diversos heteroátomos. Tal es el caso de, la catálisis de materiales carbonosos en procesos de hidrogenación, como en la reducción del acetileno por óxidos de grafeno, reducido y dopados con P, N o S, y de nitrobenzono a anilina, catalizado por los bordes de las láminas de grafeno [101, 105]. Esta misma reacción, se puede dar por fullerenos en reacciones de fotocatalisis. Se han descrito también reacciones electrocatalizadas por materiales carbonosos, como por ejemplo la reducción de nitrobenzono, interviniendo grafito pirolítico modificado con nanotubos de carbono [102].

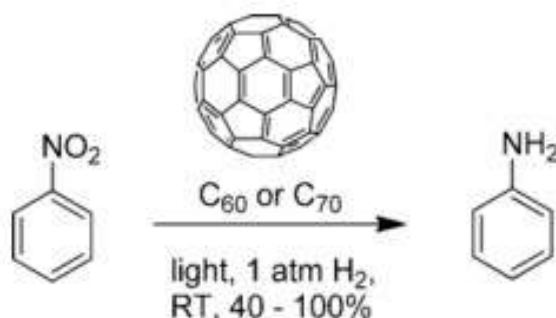


Figura 3.6. Esquema de reacción del nitrobenzono catalizada por fullerenos [102].

3.3 Materiales carbonosos como soportes catalíticos

Durante estos últimos años, los materiales basados en carbono, han sido muy utilizados como soporte de catalizadores, debido a su alta estabilidad química y térmica. Anteriormente, su principal uso se limitaba a soportes en los que se pudiera distribuir lo más uniformemente posible una fase activa metálica. Sin embargo, como ya se ha mencionado, la posibilidad de modificar su composición química superficial para cambiar sus propiedades superficiales es de elevada importancia y utilidad. La inserción de heteroátomos y/o los bordes de las láminas grafénicas, donde se pueden encontrar átomos de carbono insaturados, presentan un importante papel, ya que contribuye a la adsorción de las sustancias involucradas en la reacción y a la interacción con la fase activa. Además, los materiales de naturaleza carbonosa pueden presentar una estructura de poro cuya distribución de tamaño puede favorecer la reacción e incluso modificarse.

La existencia de una amplia variedad de materiales de carbono, desde los más comunes, como pueden ser los carbones activados, a los más sofisticados, como los nanomateriales de carbono, se encuentra en una etapa preliminar.

En 2015, Wang & col.^[106] modificaron un soporte de TiO_2 recubriéndolo con grafeno, para el desarrollo de una serie de catalizadores NiMo para la hidrodesulfuración de DBT. Obtuvieron, un conversión de DBT del 99.9% para el catalizador con la relación de masa RGO/ TiO_2 (0.5), la cual, asociaron a la incorporación del óxido de grafeno reducido (RGO), ya que este material induce una acides de Lewis, lo que promueve la adsorción de moléculas DBT y facilita la ruta de hidrogenación. También, mencionaron que la introducción de RGO cambia la tasa de desorción de H_2S de la superficie del catalizador promoviendo la eficiencia del catalizador de forma inmediata.

Investigaciones más recientes señalan que la funcionalización de grafeno nanoporoso, facilitan la carga del metal para catalizadores Ni Mo. De acuerdo con Bahnejad [107]., el grafeno funcionalizado con amina muestra una mejor conversión de azufre y mercaptanos (R-SH) con el 97.8% y 98.1% respectivamente, en comparación al catalizador convencional NiMo/alúmina.

En este año, Saleh & AL- Hammadi [108]., publicaron el desarrolló de un catalizador alúmina molibdeno cargado con Ni sobre grafeno (AlMoGNi) para la HDS de DBT. En este trabajo, se hizo la comparación del catalizador con y sin grafeno, para determinar la concentración de azufre en el combustible y los resultados arrojaron un 99% de conversión para el catalizador con grafeno con respecto al 84% de conversión para el catalizador sin grafeno. Esta mejora significativa la aluden a las propiedades de textura, acidez superficial y dispersión de nanopartículas Además las HDS se produjo por las vías de hidrogenólisis e hidrogenación.

Diversos estudios sobre la aplicación de estos nanomateriales en reacciones de hidrosulfuración para la remoción del azufre de los cortes petroleros, abren un enorme campo de estudio, donde la influencia del soporte sobre el metal, y de ambos sobre la reacción catalítica, pueden ser estudiadas.

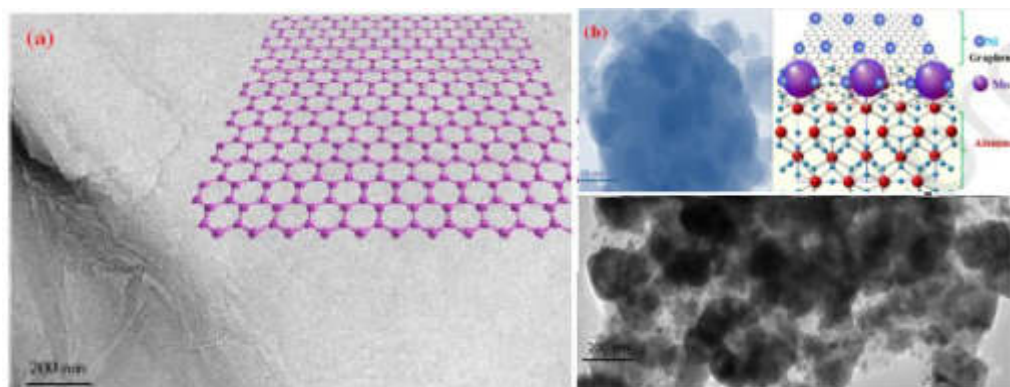


Figura 3.7. Imagen TEM a) Grafeno, b) AlMoGNi [108].

3.4 El grafeno

El grafeno es una estructura bidimensional del carbono consistente en átomos unidos entre sí por fuertes enlaces covalentes basados en la hibridación sp^2 que forman un red hexagonal similar al grafito.

El grafeno se puede considerar como la unidad básica de distintas estructuras de carbono, como grafito, fullerenos o nanotubos de carbono. Aunque, los primeros estudios teóricos sobre el grafeno se remontan a la década de los 60s, no fue hasta el año 2004 cuando los científicos K. Novoselov y A. Geim consiguieron aislar láminas individuales de grafeno utilizando una técnica de exfoliación mecánica conocida como “Scotch tape”, la cual consiste en la exfoliación repetida de una pieza de grafito empleando cinta adhesiva.

Hasta ese momento se creía que el grafeno sólo podía existir como constituyente básico de otros materiales grafiticos, ya que se suponía que los cristales estrictamente bidimensionales eran termodinámicamente inestables, por lo que su obtención aislada abrió la puerta a una nueva línea de investigación, la de los materiales bidimensionales ^[109].

En 2010, A Geim y K. Novoselov fueron galardonadas con el premio Nobel de Física por sus innovadores experimentos con el grafeno, un material bidimensional con propiedades físico- químicas extraordinarias.

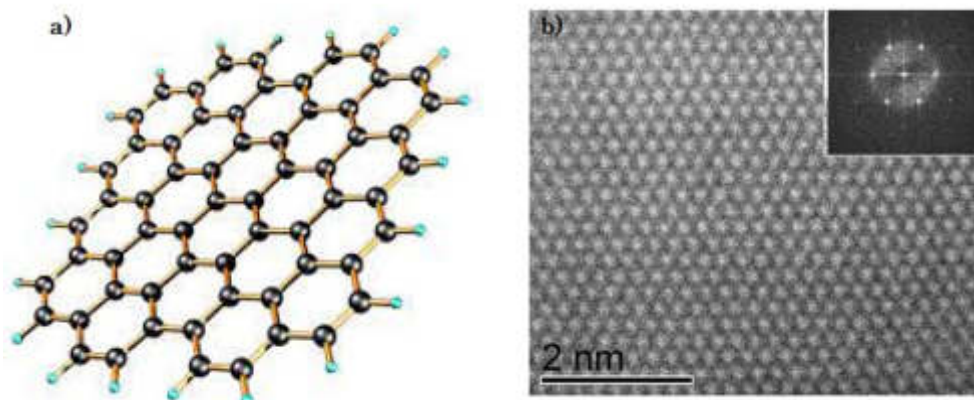


Figura 3.8. Grafeno: a) ilustración de la estructura del grafeno, b) Imagen HR-TEM de una capa de grafeno y su correspondiente patrón de difracción [107].

3.4.1 Síntesis del grafeno

En la actualidad existen muchos métodos para obtener grafeno, pero ninguno es perfecto, ya que generalmente, los que proporcionan láminas de alta calidad no permiten producción elevada a un precio razonable, y los que generan altos rendimiento de producción dan lugar a grafeno con un mayor número de defectos. Existen diferentes métodos para obtener grafeno, los cuales se suelen dividir en:

- Métodos Top-down
- Métodos Bottom-up

La figura 3.8 muestra las diferentes técnicas de síntesis para obtener grafeno bajo estas metodologías.

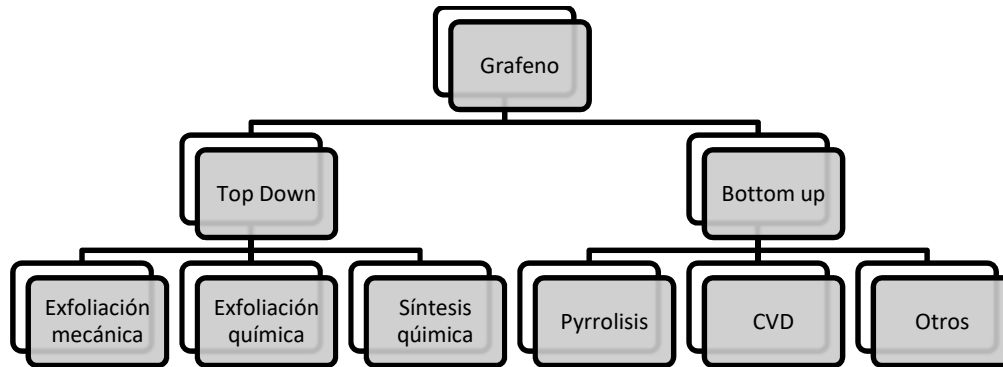


Figura 3.9. Esquema de las metodologías para la obtención de grafeno.

- **Exfoliación mecánica**

La exfoliación mecánica consiste en ir separando capas de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG del inglés -Highly oriented pyrolytic graphite) manualmente con cinta adhesiva. Actualmente este procedimiento se está simplificando, de tal forma que lo que se hace es una primera exfoliación empleando la cinta adhesiva: posteriormente, el grafito depositado en la cinta se presiona sobre su superficie, generalmente sobre un sustrato de Si/SiO₂ y después se frota suavemente la parte trasera de la cinta para asegurar el contacto entre HOPG y el sustrato. Finalmente, se retira lentamente la cinta adhesiva dejando mono-láminas de grafeno depositadas sobre el sustrato, junto con copos de varias capas de grafeno y material gráfitico. Este método permite obtener grafenos de alta calidad estructural y de gran tamaño (~ 200 μm), pero tiene el inconveniente de que el rendimiento que se alcanza es muy bajo y además, no es posible posicionar estas láminas de manera controlada, por lo que no sería un método adecuado para producir grafeno a escala industrial ^[111].

- **Exfoliación en fase líquida**

La exfoliación en fase líquida es una alternativa a la exfoliación mecánica que se basa en aumentar la distancia interlaminar entre las capas de grafito para disminuir la interacción entre ellas (fuerza de Van der Waals) y poder separar las láminas. Entre las distintas estrategias que se emplean para separarlas fácilmente se incluye la intercalación de pequeñas moléculas (cloruros o fluoruros metálicos, NaCl, o SbF_5 , entre otras) o polímeros que generen compuestos de intercalación del grafito que son exfoliados por ultrasonido. Otra alternativa es oxidar previamente el grafito para obtener el óxido de grafeno (OG).

Los dos procedimientos anteriores forman parte del grupo de los denominados métodos top-down, que produce estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones. Por otro lado, se encuentran los métodos bottom-up en los que se parte de pequeñas moléculas, generalmente en forma gaseosa, para formar láminas de grafeno. Este es el caso de la descomposición térmica del carburo de silicio (SiC), mediante evaporación de los átomos de silicio del cristal SiC y grafitización parcial de la lámina superior al reorganizarse los átomos de carbono ^[110].

El depósito químico de fase vapor (CVD del inglés chemical vapour deposition) es otra técnica de este tipo que se basa en la descomposición a alta temperatura de hidrocarburos sobre un sustrato metálico (generalmente níquel o cobre), de tal forma que los átomos resultantes de la descomposición se reorganizan formando una varias láminas de grafeno ^[110].

Otras técnicas bottom-up, es el crecimiento molecular de pequeñas moléculas orgánicas, como benceno o policarburos aromáticos, cuya estructura y grupos funcionales pueden ser contralados para producir grafenos.

Existen otros métodos para la obtención de grafeno, como son la apertura de nanotubos y nanofibras, la intercalación de metales alcalinos en el grafito, la fotoexfoliación del grafito o la segregación y precipitación de carbono en sustratos metálicos. Además, teniendo en cuenta la imparable actividad investigadora en la búsqueda de nuevas vías de síntesis o la mejora de las ya existente, es de esperar importantes avances a corto plazo.

3.4.2 Propiedades del grafeno

- **Propiedades mecánicas**

Las láminas de grafeno en monocapa presentan propiedades mecánicas excepcionales, superiores a las de prácticamente cualquier otro material. De hecho, diversos estudios muestran valores de módulo de Young del orden de 1 TPa y resistencias a la tracción de ~ 130 GPa para deformaciones de 0.25% [111]. Estas propiedades son de gran importancia para la fabricación de dispositivos basados en grafeno, ya que la aplicación de tensiones mecánicas no deseadas (golpes, caídas, etc.) puede afectar al rendimiento y durabilidad de estos dispositivos. Como consecuencia de sus excelentes propiedades mecánicas se ha postulado el uso del grafeno como elemento de refuerzo en materiales compuestos, por ejemplo, materiales compuestos grafeno – polímero.

- **Propiedades ópticas**

El grafeno absorbe un 2.3% de la luz incidente en una amplia gama de longitudes de onda [112]. La absorbancia presenta un máximo a ~ 270 nm en la región ultravioleta y es esencialmente constante entre 300 y 2500 nm.

Debido a que las transiciones ópticas se pueden modular, es posible aplicar el grafeno para el desarrollo de nuevos dispositivos ópticos y optoelectrónicos basados en grafeno.

- **Propiedades electrónicas**

El grafeno está basado en la hibridación sp^2 en una estructura hexagonal donde cada átomo de carbono contribuye con tres electrones a los orbitales sp^2 . El electrón de valencia está en un orbital atómico p^z perpendicular al plano de los orbitales sp^2 . El solapamiento de los orbitales p^z no hibridados da lugar a orbitales π en los que los electrones están deslocalizados al plano del grafeno. Estos electrones determinan en gran medida las excepcionales propiedades electrónicas del grafeno, entre ellas el hecho de ser un semiconductor de gap de banda cero y su relativamente elevada conductividad eléctrica, debido a que la deslocalización electrónica tiende a producir una elevada movilidad de carga ($20m^2V^{-1}s^{-1}$) [113]. La calidad estructural del grafeno afectará a la conductividad eléctrica, debido a que, en general, las impurezas y defectos estructurales actúan como centros de dispersión que inhiben la movilidad de los portadores de carga.

- **Propiedades térmicas**

Las propiedades térmicas del grafeno hacen que sea un material potencialmente muy interesante para su uso en dispositivos electrónicos, durante cuyo funcionamiento es necesario disipar una gran cantidad de calor. Es un hecho bien conocido que las formas de carbono basadas en la hibridación sp^2 , como el grafito o los nanotubos de carbono, poseen elevadas conductividades térmicas debido a sus fuertes enlaces covalentes y a la dispersión de fonones, alcanzándose para los nanotubos de carbono valores de

$3500\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ [114]. Recientes estudios han demostrado valores de conductividad térmica a temperatura ambiente superiores a $5000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ en el caso de grafeno prístino y libre de defectos [115]. Sin embargo, factores como el sustrato sobre el que se soporta el grafeno, así como la calidad estructural y el contenido de impurezas presentes en el material bidimensional, rebajan significativamente estos valores.

- **Propiedades químicas**

El grafeno prístino, al igual que otros materiales carbonosos basados en la hibridación sp^2 , es químicamente anisótropo: mientras que sus planos basales son muy inertes, sus bordes son altamente reactivos debido a la presencia de átomos de carbono con enlaces no saturados. Como la superficie del grafeno está fundamentalmente compuesta por planos basales, se considera que, en general, el grafeno prístino posee una baja reactividad química. Sin embargo, la reactividad química del grafeno puede variar por la presencia de impurezas o defectos, teniendo en algunos casos un efecto catalítico aumentando su reactividad [116].

Por otro lado, como ocurre con los materiales grafiticos en general, es susceptible de sufrir reacciones de oxidación [117]. Esto hace posible la obtención de un derivado importante del grafeno, el óxido de grafeno, habitualmente utilizado como material de partida en la producción de variantes del grafeno procesables en fase líquida. De hecho, la presencia de grupos oxigenados en el óxido de grafeno favorece su dispersabilidad coloidal en medio acuoso y orgánico, su combinación con materiales como partículas y polímeros, y su funcionalización con especies químicas adicionales.

Aunque el grafeno prístino presenta mejores propiedades mecánicas que el óxido de grafeno reducido debido a que los defectos y grupos funcionales de este

último tienen a degradar sus propiedades mecánicas, la presencia de dichos grupos funcionales puede ser beneficiosa. En muchos casos, estos grupos funcionales mejoran la interacción interfacial con la matriz facilitando la transferencia de esfuerzos de la matriz a la lámina y consiguiendo con ellos buenas propiedades mecánicas en el material compuesto final. Esta mayor capacidad de interactuar con otros materiales, permite su uso en materiales híbridos y compuestos para aplicaciones como catalizadores [118].

3.5 El óxido de grafeno

El óxido de grafeno (OG) es una lámina de grafeno funcionalizada con diferentes grupos oxigenados, que se puede emplear como precursores del grafeno o como un material grafénico en sí mismo. Es aislante, hidrofóbico, con alto contenido en oxígeno y muy hidrofílico [119].

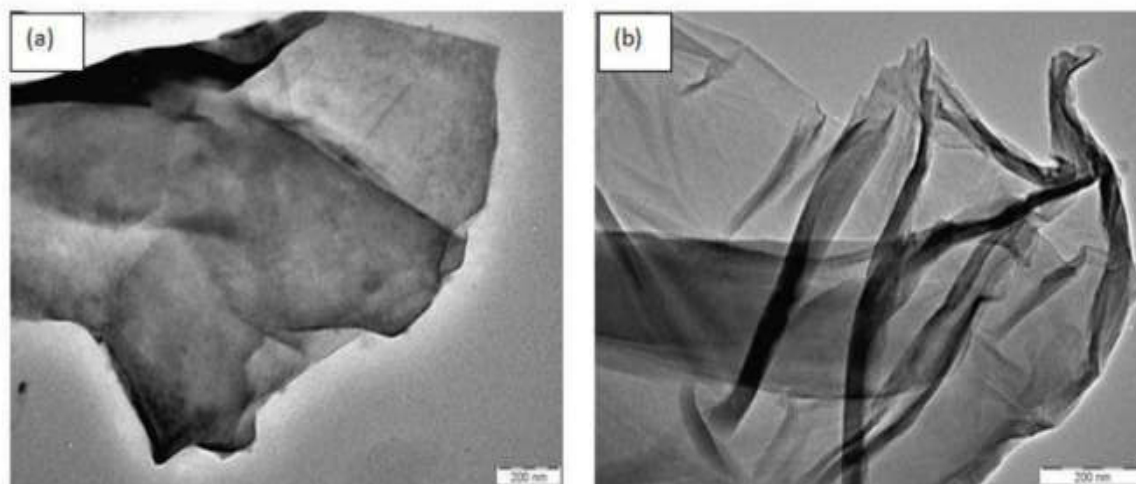


Figura 3.9. Imágenes TEM de a) óxido de grafeno y b) grafeno.

3.5.1 Síntesis de óxido de grafeno

Se suele llevar a cabo partiendo de grafito y sometiéndolo a oxidación con agentes químicos en medio ácido para obtener así el óxido de grafito, que posteriormente se exfolia.

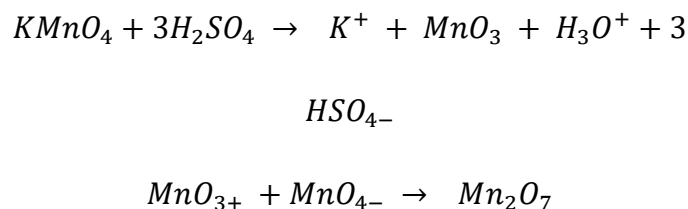
1) Oxidación de grafito

Existen diferentes métodos para llevar a cabo la oxidación del grafito. El primero fue desarrollado por el químico británico B.C. Brodie ^[120] en el año de 1859 cuando se propuso estudiar la estructura del grafito a través de su reactividad. Una de las reacciones que empleó implicaba la adición de clorato potásico (KClO_3) en una mezcla de grafito y ácido nítrico fumante (HNO_3). El resultado fue un sólido marrón compuesto por carbono, hidrógeno y oxígeno que tenía una masa total superior a la del grafito de partida. Brodie observó que este material se dispersaba en agua neutra o básica, pero no medio ácido, lo que le llevó a denominarlo ácido grafitico.

Años después Staudenmaier ^[121] mejoró el método de Brodie añadiendo ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), de tal forma que la acidez de la reacción aumentaba. Además, el KClO_3 lo añadió en múltiples alícuotas durante el transcurso de la reacción en vez de un solo paso. Estas modificaciones le permitieron obtener un compuesto con una estequiometría diferente a la que años atrás había obtenido Brodie.

Posteriormente, en el año 1937 Hofmann ^[122] introdujo una nueva modificación en el método de oxidación del grafito, sustituyendo el HNO_3 fumante por HNO_3 concentrado. Fue finalmente en el año de 1985 cuando Hummers y Offeman ^[123] desarrollaron un método de oxidación alternativo que hoy en día es el más empleado para preparar OGs. En este método se hace reaccionar grafito con una mezcla de permanganato potásico (KMnO_4), nitrato sódico (NaNO_3) y H_2SO_4 concentrado. Aunque el KMnO_4 es un oxidante de

manganeso (VII) o Mn_2O_7 que se forma al reaccionar el $KMnO_4$ con el H_2SO_4 , tal y como se muestra en el esquema:



Esquema 3.1. Formación del óxido de manganeso (VII) a partir del permanganato potásico en presencia de un ácido fuerte.

Los métodos de oxidación química del grafito que se emplean en la actualidad presentan algunas variaciones respecto a los originales, aunque en lo fundamental no han cambiado, ya que todos ellos emplean agentes oxidantes en medio ácido. Así por ejemplo, para el caso del método de Hummers se ha llegado a duplicar la cantidad de $KMnO_4$ ^[124] empleado o bien, además de esto, se ha empleado como medio ácido una mezcla de H_2SO_4 y ácido fosfórico (H_3PO_4). La mayor parte de estas pequeñas modificaciones se llevaron a cabo con el fin de lograr un mayor grado de oxidación del grafito, o con la intención de reducir la emisión de gases tóxicos (NO_2 , N_2O_4 , ClO_2 , entre otros) durante el desarrollo de la reacción.

Los óxidos de grafito preparados por los métodos descritos anteriormente tiene un alto grado de oxidación, siendo los más estables los preparados por el método de Brodie ^[125]. Es importante señalar que las características estructurales, tanto del óxido de grafito como del GO resultante, estarán fuertemente influenciadas por el método de oxidación empleado.

2) Exfoliación del óxido de grafito

El óxido de grafito, al igual que el de grafeno es hidrocópico e hidrofílico, por lo que las moléculas de agua se pueden intercalar entre sus láminas, pudiendo aumentar en función de la humedad la distancia entre ellas, de forma reversible, de 6 a 12 Å ^[126]. Los grupos funcionales introducidos entre los planos basales del grafito aumentan la distancia interlaminar, lo que hace que disminuyan las fuerzas de Van der Waals, de tal forma que las capas se separan al aplicar ultrasonido. Además, estos grupos funcionales aumentan el carácter hidrofílico de las láminas separadas y provocan fuerzas de atracción y repulsión electrostática que hacen que las suspensiones de OG sean estables. ^[127, 128].

Por esta razón, para obtener OG de forma sencilla se puede introducir el óxido de grafito en un baño de ultrasonidos en agua ^[129] o en un disolvente adecuado ^[130]. Otra alternativa consiste en agitar mecánicamente la mezcla durante un tiempo suficiente para producir la deslaminación ^[131]. Es importante controlar el tiempo de ultrasonidos o de agitación mecánica, ya que la energía externa aplicada sobre las láminas de OG reduce su tamaño por acumulación de tensiones ^[132].

3.5.2 Estructura del óxido de grafeno

La estructura del GO ha sido objeto de numerosos debates en los últimos años. En realidad, no es extrañar que no exista un consenso sobre la fórmula molecular, estructura y tipo y distribución de los grupos oxigenados en este material, ya que su estequiometría depende tanto del tipo de grafito del que provenga ^[133] como de las condiciones del proceso de oxidación. Resulta, por tanto, más correcto hablar de óxidos de grafeno y no de óxido de grafeno, ya que

éstos pueden ser sustancialmente diferentes entre sí. Algunos de los modelos estructurales propuestos a lo largo de los años se muestran en la Figura 3.10.

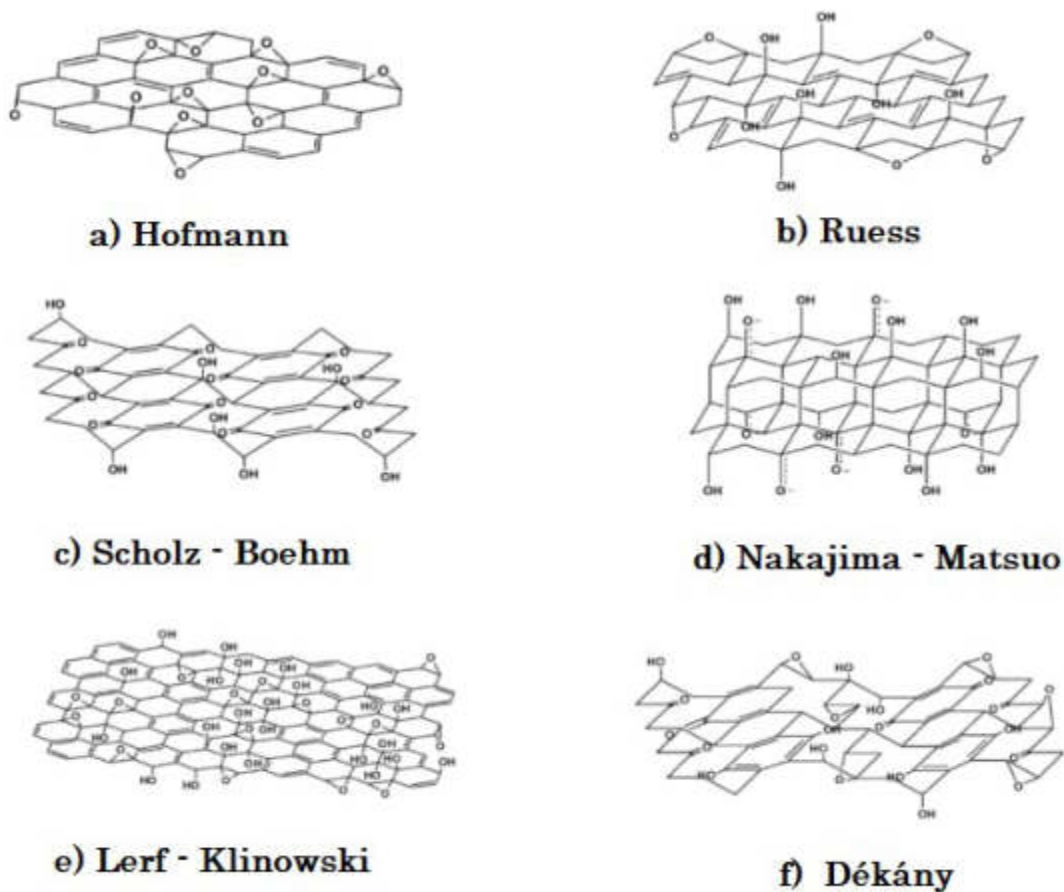


Figura 3.10. Modelos de estructuras propuestas para el óxido de grafeno.

En el año de 1939 Hofmann y Holst ^[134] propusieron un modelo sencillo con grupos epoxi distribuidos al azar a través del plano basal. Posteriormente, Ruess (1946) ^[135], sugirió una estructura en la que además de los grupos epoxi, existen también grupos hidroxilo y grupos éter que establecen puentes de oxígeno entre átomos de carbono 1 y 3, por lo que la estructura de las láminas de carbono es tridimensional y está fuertemente distorsionada. Por su parte,

Scholz y Boehm (1969) ^[136] sustituyeron completamente los grupos epoxi y éter de la estructura por grupos carbonilo e hidroxilo. Entre tanto, el modelo de Nakajima –Matsu ^[137] difiere de los anteriores en que los átomos de oxígeno de los grupos epoxi unen capas adyacentes.

Lerf y Linowki ^[138] propusieron otro modelo al comprobar que todos los expuestos anteriormente (con la excepción de proponer 1,2-éteres en lugar de 1,3-éteres) estaban de acuerdo con los resultados que ellos mismo habían obtenido mediante resonancia magnética nuclear. El modelo de Dekány ^[139] incorpora las características de las estructuras que anteriormente habían sido propuestas por Ruess y Schols –Boehm.

En la actualidad, el modelo más aceptado incluye diferentes grupos oxigenados distribuidos al azar dentro de la lámina de OG (Figura 3.11).

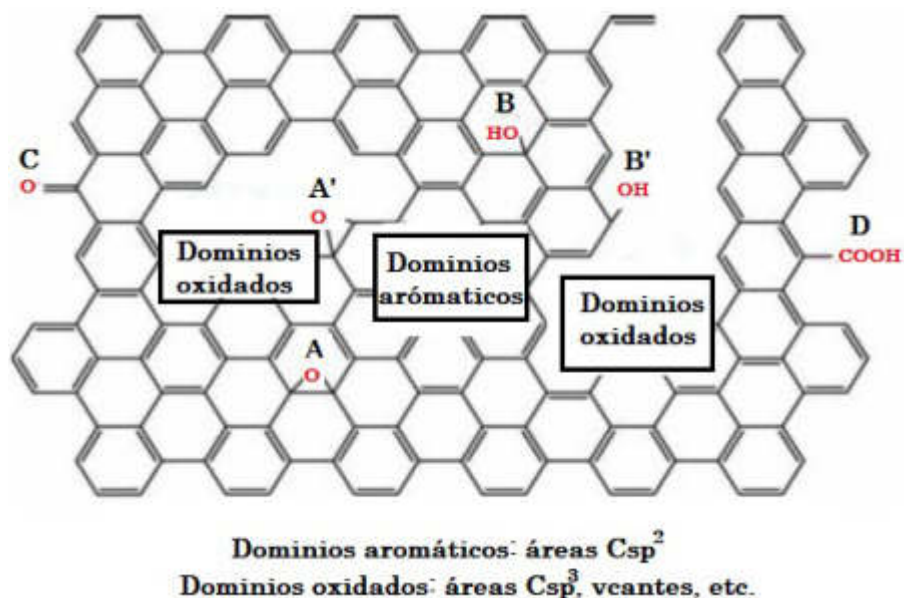


Figura 3.11. Estructura esquemática del óxido de grafeno, adaptada de [140].

Dentro de estos, puede haber grupos epoxi o hidroxilo situados en el interior de los dominios aromáticos (Figura 3.11- A y B respectivamente), o bien en el borde de los mismos (Figura 3.11- A' y B' respectivamente), así como carbonilos (Figura 3.11- C) y ácidos carboxílicos (Figura 3.11-D) en el borde de los dominio aromáticos. No obstante, como ya se ha mencionado anteriormente, no se puede proponer un modelo exacto para la estructura del OG, ya que el tipo de grupos funciones y su distribución vienen determinados por las variaciones en el método de oxidación y por el material de partida (grafito), esto a su vez, condicionará también sus propiedades.

3.5.3 Propiedades del óxido de grafeno

El OG no sólo se emplea como precursor de materiales grafénicos por ser susceptibles de ser reducido y funcionalizado, sino que además es un material bidimensional al igual que el grafeno, con muchas propiedades interesantes y posibles aplicaciones derivadas de ellas. Algunas de estas propiedades y posibles aplicaciones se describen a continuación:

- El OG se dispersa fácilmente en agua mediante ultrasonidos o agitación mecánica. Además también se puede suspender en otros disolventes orgánicos como el dimetilformamida (DMF), N-metil pirrolidona (NMP) o el tetrahidrofurano (THF) ya que es antifilico, una propiedad de los tensoactivos que pueden tanto atraer como repeler el agua.
- Los grupos hidroxilo, epoxi y carbonilo presentes en la estructura del OG hacen que éste sea muy hidrofílico, de tal forma que las moléculas de agua adsorbidas tienden a acumularse entre las láminas del OG incluso después de largo periodo de secado. Esto puede dar lugar a la formación de enlaces por puentes de hidrógeno entre los grupos oxigenado y las moléculas de agua, lo que tendrá gran influencia en sus propiedades electrónicas, mecánicas y estructurales- [141].

- El OG es en general aislante, aunque su conductividad depende de sus propiedades químicas y estructurales, especialmente del desorden producido por los grupos Csp³. Sin embargo, al reducirlo para obtener grafeno u óxido de grafeno reducido (OGr) sus propiedades cambian, por lo que puede llegar a ser un semiconductor o incluso un semimetal como el grafeno. Además, las láminas de OG se pueden depositar básicamente sobre cualquier sustrato para (después de ser reducido o no, según la aplicación posterior) ser empleadas en la fabricación de elementos electrónicos flexibles, sensores químicos, células solares, etc [142].
- Los OGs son fácilmente funcionalizables, tanto covalentemente como no covalentemente, lo que abre una puerta a un sinnúmero de aplicaciones, entre las que se encuentra el área de la catálisis y fotocatalisis [143, 144].

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, el OG es un material con una gran potencial, que además puede obtenerse en grandes cantidades de forma relativamente sencilla y económica.

3.5.4 Reducción del óxido de grafeno

El OG, como ya se ha mencionado, es una lámina de grafeno funcionalizada con grupos oxigenados. La pérdida de aromaticidad como consecuencia de la introducción de esos grupos es la causante de su carácter de aislante eléctrico. No obstante, la conductividad eléctrica se puede recuperar mediante la restauración de enlaces Csp², por lo que una de las reacciones más importantes en el proceso de preparación de grafeno es la reducción de OG [145]. Los OGr, debido a la severidad del tratamiento, contienen en mayor o menor medida defectos que pueden consistir en vacantes atómicas, agujeros o grupos funcionales remanentes (Figura 3.12) Es muy difícil una restauración total de la estructura del grafito prístínico en el plano basal, siendo éste uno de los grandes retos en la actualidad.

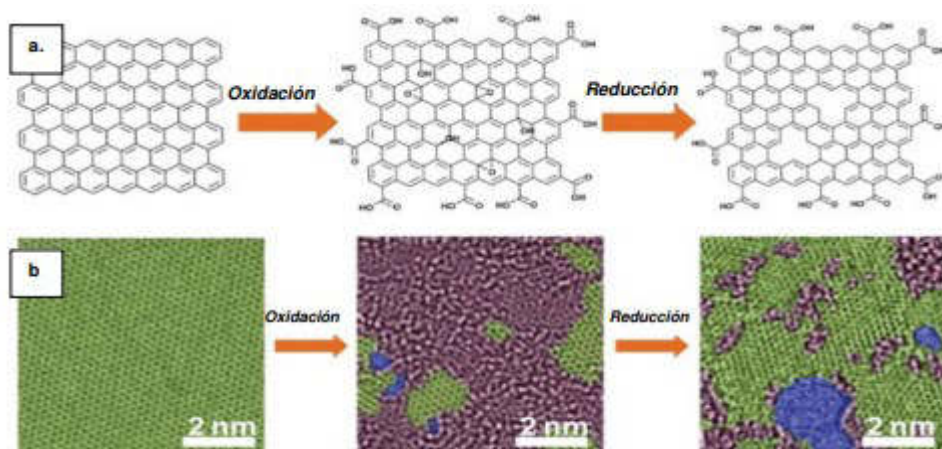


Figura 3.12. a) Modelo estructural del grafeno (izquierda), OG (centro) y OGr. B) Imágenes de UHR-TEM (Microscopio electrónico de transmisión de Ultra-Alta Resolución) de las estructuras atómica del grafeno (izquierda), OG (centro) y OGr. Las áreas verdes, moradas y azules representan dominios sp^2 , dominios desordenados sp^3 y vacantes atómicas en las láminas respectivamente [146].

Es importante señalar, que aunque los OGr presentan menor conductividad eléctrica que los grafenos, debido a los defectos presentes en las láminas estos defectos pueden ser rentabilizados para otro tipo de aplicaciones que no serían posibles para el caso del grafeno. Así, por ejemplo, los defectos permiten preparar suspensiones sin necesidad de surfactantes y aportan ciertas ventajas en determinadas aplicaciones, por ejemplo en pilas de combustibles o en baterías. Además su extrema sensibilidad a pequeñas variaciones en, la química superficial o el grado de apilamiento, puede ser favorable para algunas aplicaciones como son la detección, conmutación y almacenamiento de datos, la administración de fármacos, etc.

Es sencillo distinguir el OGr de un OG simplemente mediante observación visual, ya que el polvo de OG tiene un color marrón amarillo y el polvo de OGr es negro. Además, en el proceso de reducción tiene lugar la eliminación de grupos funcionales, aumentando la hidrofobicidad del OGr que precipita como un sólido negro (Figura 3.13).



Figura 3.13.) Suspensiones de OG y OGr respetivamente.

Los métodos de reducción de GO pueden clasificarse en dos grupos: métodos químicos y métodos térmicos, obteniéndose productos que se aproximan al grafeno en diferentes grados estructurales y, en consecuencia, en sus propiedades eléctricas, térmicas y/o mecánicas.

- **Reducción química**

Existen determinados agentes reductores que permiten la eliminación de la mayoría de los grupos oxigenados presentes en el óxido de grafeno. Por lo general, la reacción óxido de grafeno – reductor se lleva a cabo a temperatura ambiente o a temperaturas moderadas (<100° C) para facilitar la reacción ya que se disminuye la energía de activación. A temperaturas más elevadas la efectividad de los agentes químicos utilizados podría verse disminuida pudiendo dichos agentes acabar siendo deteriorados o eliminados.

Los métodos e reducción química más habituales son aquellos que emplean agentes químicos. Entre ellos, el más habitual es el monohidrato de hidracina ($N_2H_4H_2O$), tanto en medio acuosos como orgánico, que ya se empleaba para reducir e grafito antes que fuera aislado el grafeno [147-149], permitiendo un grado de reducción bastante alto (relación atómica O/C~0.1)- Se ha demostrado que es posible reducir óxido de grafeno en medio acuoso básico en ausencia de

reductor ^[150]. Sin embargo, el grado de reducción alcanzado es mucho menor que el conseguido usando hidracina, con lo que este método posee una utilización limitada. Por otra parte, tampoco se conoce bien el mecanismo que permite dicha reducción parcial. Finalmente, otro aspecto positivo de realizar el proceso de reducción en medio básico, es que la estabilidad coloidal de las láminas de óxido de grafeno es posible debido a la repulsión electrostática entre láminas generada por grupos oxigenados desprotonables ^[151]. Durante la reducción, gran parte de estos grupos se eliminan, por lo que resulta fundamental mantener desprotonados los que quedan (es decir, se necesita un medio básico) para maximizar la repulsión electrostática y con ello la estabilidad coloidal del óxido de grafeno reducido. De lo contrario (es decir en medio neutro o ácido) las láminas de óxido de grafeno reducido tienden a aglomerarse y precipitar. La toxicidad de este compuesto hace que sea inapropiado para la síntesis de OGr en grandes cantidades, por ello se han buscado otros agentes reductores para sustituirlo.

Se han identificado otros agentes reductores para la reducción de óxido de grafeno, como por ejemplo borohidruro de sodio ^[152] que es más eficaz que la hidracina con los grupos carbonilo, pero su eficiencia es baja con los grupos epoxi y los carboxílicos y es incapaz de eliminar los grupos alcohol ^[153], la hidroquinona ^[154], la fenilendiamina ^[155] o la hidroxilamina o la urea, entre otros ^[156], Pero no todos estos agentes reductores son tan eficaces como la hidracina.

Dentro de la reducción química también se incluyen métodos como la reducción fotocatalítica (empleando catalizadores con el TiO₂), reducción electroquímica o la reducción solvotermal.

Los principales inconvenientes de la reducción química son que no permite la eliminación completa de los grupos funcionales y que además puede introducir heteroátomos en la estructura, como es el caso del nitrógeno cuando se emplea la hidracina.

- **Reducción térmica**

La reducción térmica del óxido de grafeno (OG) consiste en someterlo a temperatura elevadas, generalmente en atmósfera inerte, con el propósito de eliminar los grupos funcionales oxigenados lábiles o relativamente lábiles introducido durante la oxidación y restaurar la estructura sp^2 . La eliminación de los grupos funcionales oxigenados tiene lugar principalmente con evolución a CO y CO₂, lo que implica la generación de vacantes atómicas y huecos en la estructura carbonosa. Aunque la eliminación de un grupo funcional aislado sobre grafeno (por ejemplo, un grupo epoxi eliminado en forma de CO) es energéticamente muy costosa, el proceso se ve favorecido, tanto termodinámicamente como cinéticamente, en presencia de más grupos funcionales oxigenados situados muy cerca de aquel que se va a eliminar. Ello es debido a que los grupos cercano estabilizan energéticamente tanto la estructura final como los estados de transición [154, 155]. Esta circunstancia (alta densidad de grupos oxigenados) se da en el óxido de grafeno, lo cual permite eliminar gran parte del oxígeno presente en el mismo a temperatura inusualmente bajas para un material carbonosos (150 – 250°C). Sin embargo, una vez eliminada gran parte del oxígeno por esta vía, el oxígeno restante en la estructura carbonosa está muy probablemente en forma de grupos más o menos aislados, requiriendo por tanto temperaturas mucho más elevada para su eliminación. Este mecanismo general permite explicar el hecho de que el óxido de grafeno reducido térmicamente a temperaturas superiores (1100°C) retiene na cantidad significativa del oxígeno residual.

Estudios recientes han demostrado que son necesarias temperaturas de aproximadamente 1500° C para eliminar completamente el oxígeno en películas preparadas a partir de láminas de óxido de grafeno, y temperaturas por encima de 2000°C para eliminar los defectos estructurales remanentes [156].

La reducción térmica del óxido de grafeno a alta temperatura se suele llevar a cabo en el intervalo de 1000- 1100 °C en diversas atmósferas (vacío, N₂, He, H₂, NH₃, N₂H₄, etc.) empleando diferentes fuentes de calor: hornos eléctricos, hornos de microondas, láser, plasma, corriente eléctrica o punta AFM calentada. Dependiendo de las condiciones empleadas para su reducción, el OGr tendrá diferentes características.

Una de las principales ventajas de la reducción térmica es que permite reducir el OG en un solo paso, y además, no es necesario emplear reactivos químicos. La exfoliación térmica del óxido de grafito se produce por la rápida expansión de los gases (CO, CO₂, H₂O) generados por la descomposición de los grupos funcionales oxigenados. Estos gases se originan una presión elevada entre las capas que provocan su separación ^[139].

Los principales inconvenientes de la reducción térmica son la creación de defectos topológicos y vacantes producidos durante la eliminación de los grupos funcionales ^[158]. No obstante, a temperaturas superiores a 1000° C se favorece la restauración de la estructura sp² lo que permite la obtención de OGr con conductividades del orden de 2300 Sm⁻¹.

Esta excelente capacidad de mejora de la conductividad del OGr nos lleva a pensar en utilizarlo con metales convencionales con vistas a mejorar sus propiedades mediante la fabricación de compuestos metal- grafeno.

La reducción térmica se puede realizar a distintas temperaturas (si bien la más empleada en la bibliografía es 1000-1100°C), en diversas atmósferas (vacío, N₂, He, Ar, H₂, NH₃, N₂H₄, etc) y/o empleando diferentes fuentes de calor (hornos eléctricos, hornos microondas, láser, plasma, corriente eléctrica o punta AFM calentada). Dependiendo de las condiciones empleadas para su reducción el OGr tendrá diferentes características.

Una de las principales ventajas de la reducción térmica es que permite reducir el OG o exfoliar y reducir directamente el óxido de grafito en un solo paso y, además, no es necesario emplear reactivos químicos. La exfoliación térmica del óxido de grafito se produce por la rápida expansión de los gases (CO, CO₂, H₂O) generados por la descomposición de los grupos funcionales oxigenados. Estos gases originan una presión elevada entre las capas que provoca su separación [147].

Los principales inconvenientes de la reducción térmica son la creación de defectos topológicos y vacantes producidos durante la eliminación de los grupos funcionales [148]. No obstante, a temperaturas superiores a 1000°C se favorece la restauración de la estructura sp² lo que permite la obtención de OGr con conductividades del orden de 2300 Sm⁻¹.

De acuerdo con lo anterior, se determina que los nanomateriales con base a carbono, tales como el grafeno u óxido de grafeno reducido, resultan ser una alternativa viable para el desarrollo de nuevos catalizadores soportados, que mejoren las propiedades catalíticas de los catalizadores convencionales Ni(Co)Mo/γ-Al₂O₃. Esto debido a las propiedades físico-químicas y estructurales que presenta el óxido de grafeno reducido permite mejores interacciones soporte-metal del catalizador.

4

Marco Contextual del Proyecto

Durante este capítulo se presentará la justificación, hipótesis y objetivos de este trabajo de investigación.

4.1 Justificación del proyecto

Debido a la demanda creciente de combustibles fósiles cada vez más limpios y con el objetivo de reducir las emisiones de contaminantes al ambiente, actualmente se buscan nuevas alternativas para mejorar los procesos de hidrotratamiento (HDT). Las especificaciones en cuanto a contenido de azufre en el diesel son cada vez más estrictas y para la mayoría de los países se requerirá, en un futuro cercano, una reducción en los límites aceptado actualmente, es decir que se reemplace el diesel ultra-bajo en azufre (ULSD, S < 50 ppm) por diesel libre de azufre (SFD, S < 10 ppm) ^[157]. Aunado a los efectos ambientales de la contaminación SO_x la eliminación de azufre es altamente deseable para aumentar la durabilidad del equipo en la refinería y para minimizar el envenenamiento de otros catalizadores que utilizan metales nobles en su formulación.

Además del contenido de azufre en diesel, existen nuevos requerimientos en cuanto al índice de centeno, la densidad y el contenido de poliaromáticos en dicho combustible. Algunos avances recientes, tecnologías emergentes y factores clave en la eliminación de azufre e hidrogenación profunda del combustible diesel, así como la química involucrada en estos procesos ya se han discutido en capítulos anteriores.

Se sabe que los catalizadores de HDS convencional Ni(Co)Mo/Al₂O₃ son capaces de eliminar una fracción significativa del azufre que contiene los destilados de petróleo destinados al transporte, los cuales conservan un contenido de azufre entre 300 y 500 ppm. La clave para la desulfuración profunda es la remoción de los compuestos de azufre refractarios, como el DBT, DMDBT 4,6- DMDBT que se encuentran en el diesel. A pesar de que existen diferentes propuestas para cumplir con este propósito, incluyendo procesos

alternativos a la HDS (adsorción, extracción, rutas oxidativas, entre otras) parece que mientras los niveles de azufre requeridos sean de alrededor de 10 ppm las opciones de HDT clásicas seguirán siendo las más efectivas para la producción de combustibles con bajo contenido de azufre y compuestos aromáticos [158, 159].

El diseño de catalizadores ha sido uno de los puntos clave en la investigación básica y a nivel industrial enfocada a la mejora de los procesos HDS. Como resultado de estos esfuerzos, algunas compañías (Akzo Nobel, Criterio, Haldor- Topsoe, entre otras) han lanzado al mercado una serie de catalizadores de HDS cada vez más activos y selectivos. La información acerca de los nuevos catalizadores comerciales desarrollados para HDS ultraprofunda ha sido discutida en capítulos anteriores. Además el uso de estos catalizadores altamente activos, la producción de combustibles con bajo contenido de azufre requiere de la aplicación de condiciones de operación severas como altas temperaturas y presiones, lo cual puede causar una baja en el rendimiento, deterioro del producto y una rápida desactivación del catalizador por formación de coque, además de un aumento en el costo del proceso [160,161].

Debido a que la contribución del costo del catalizador al costo total de producción es de alrededor del 0.5 % [162], es evidente que el desarrollo de nuevos catalizadores, más activos y capaces de desulfurar a los compuestos con azufre más refractarios de manera económicamente viable es aún un gran reto.

Con el fin de mejorar la actividad de los catalizadores en HDS profunda, los diferentes enfoques se han centrado en el diseño de formulaciones catalíticas que sean capaces de remover azufre del DBT, DMDBT y 4,6-DMDBT [163].

La HDS de DBT ocurre preferentemente por dos rutas, las cuales se conocen como hidrogenólisis o desulfuración directa (DDS), e hidrogenación (HYD).

Es por lo anterior que el mejoramiento de la habilidad hidrogenante de los catalizadores se ha propuesto para lograr una HDS profunda. El uso de nuevos soporte para catalizadores NiCoMo de HDS altamente hidrogenantes ha arrojado resultados interesantes [164, 165]. Debido a que hay una clara influencia del soporte catalítico sobre la activación del catalizador, se ha propuesto el uso de diversos soportes como alternativas a la alúmina para catalizadores de HDS obteniéndose buenos resultados. En la referencia [166] se discuten algunos resultados generales con respecto a nuevos soportes catalíticos y sus efectos en HDS.

En este trabajo se realizó la preparación de catalizadores a partir de precursores y soportes no convencionales, su caracterización y su posible aplicación en HDS profunda.

El capítulo 5 comprende el método de síntesis que se llevó a cabo para desarrollar los catalizadores NiCoMoS₂ sobre un soporte óxido de grafeno reducido.

En el capítulo 6 se enfoca en las caracterizaciones realizadas para este catalizador y se discuten los resultados obtenidos.

4.2 Hipótesis

Los estudios previos de catalizadores MoS₂/alúmina, NiMo/grafeno y CoMo/grafeno sobre la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno nos permite tener herramientas y parámetros experimentales para generar nuevos catalizadores sulfurados de Ni-Co-Mo y soportados sobre óxido de grafeno reducido (OGr) que sean más activos en la reacción HDS de DBT.

4.3 Objetivos

- **Objetivo General**

Esta Tesis Doctoral tiene como objetivo general sintetizar un nanomaterial que sea aplicable como catalizador Ni-Co-Mo soportado sobre óxido de grafeno reducido, además de caracterizar sus propiedades estructurales y composición química también se evaluará su actividad catalítica mediante la reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno.

- **Objetivos específicos**

Soporte

- ✓ Desarrollar la síntesis de óxido de grafeno.
- ✓ Exfoliación del óxido de grafeno.

Catalizador

- ✓ Desarrollar la síntesis del catalizador NiCoMo/OGr en un solo paso.
- ✓ Activación del catalizador NiCoMo/ OGr. mediante sulfuración ex situ.
- ✓ Caracterizaciones del catalizador sulfurado NiCoMo/OGr mediante técnicas de espectroscopias FTIR y XPS y microscopía SEM.

Evaluación catalítica

- ✓ Desarrollar reacción HDS de DBT sobre el catalizador sulfurado NiCoMo/OGr.
- ✓ Tratamiento de datos y evaluación catalítica.

5

Catalizador NiCoMoS₂ soportado en OGr

Durante este capítulo, se exponen los resultados obtenidos por la diferentes técnicas ya mencionadas anteriormente, para la caracterización del híbrido NiCoMoS₂/OGr.

5.1 Materiales y métodos

En esta sección se describe la metodología para la síntesis del soporte y del catalizador, evaluación catalítica y técnicas aplicadas para la caracterización estructural, química y morfológica de la muestra tal como se observa en la Figura 4.1.

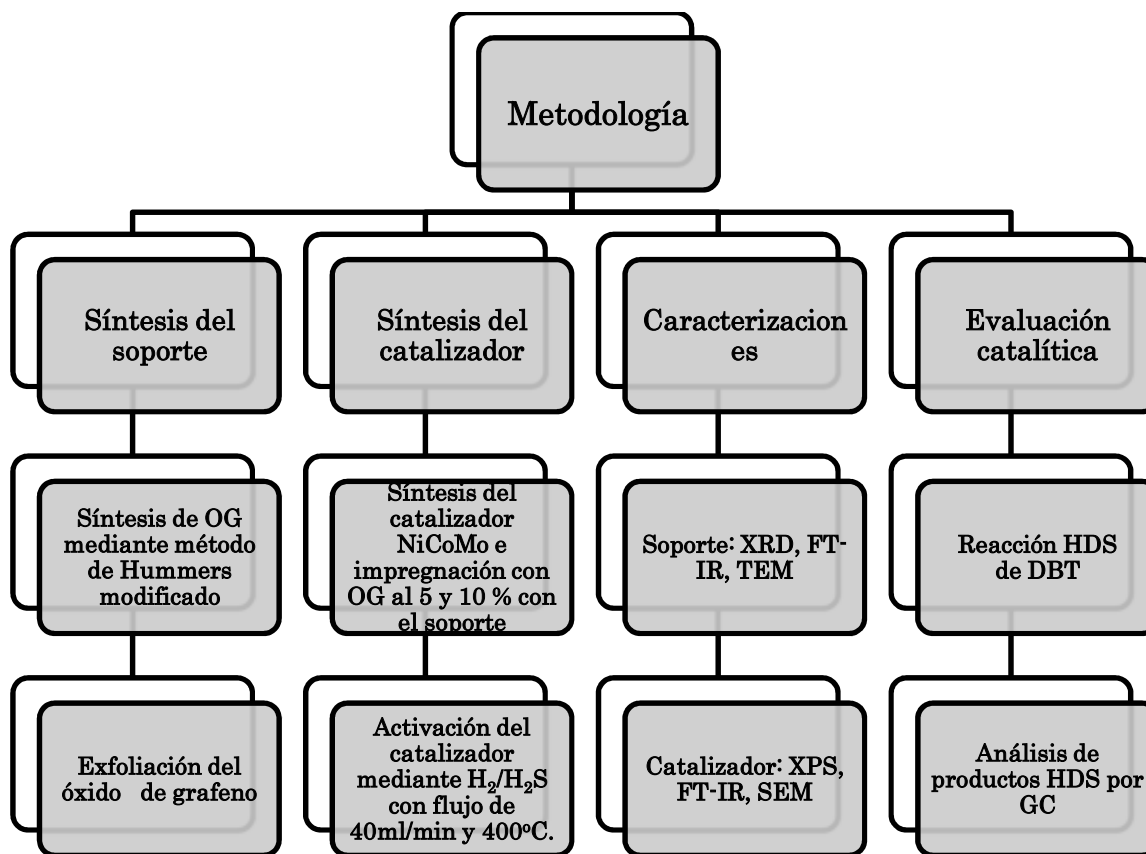


Figura 5.1 Esquema del método experimental utilizado.

5.2 Síntesis del soporte

Se sintetizó el soporte de óxido de grafeno reducido (OGr) mediante el método de Hummer's modificado para obtener óxido de grafeno, después se realizó la exfoliación del grafeno para obtener óxido de grafeno y finalmente la reducción se hace al mismo tiempo que la síntesis del catalizador utilizando como agente reductor a la hidracina.

5.2.1 Óxido de grafito

El óxido de grafito se obtiene mediante la oxidación de polvo de grafito natural (sigma aldrich) de acuerdo con el método de Hummers [167] con una modificación en la eliminación de NaNO₃ de la fórmula de reacción. Típicamente, se añadió polvo de grafito (3,0 g) a H₂SO₄ concentrado (70 ml) bajo agitación en un baño de hielo. Bajo agitación constante, se añadió lentamente KMnO (9,0 g) para mantener la temperatura de la suspensión inferior a 20°C. Sucesivamente, el sistema de reacción se transfirió a un baño de aceite a 40°C y se agitó vigorosamente durante aproximadamente 0,5 horas. A continuación, se añadieron 150 ml de agua y la solución se agitó durante 15 minutos a 95°C. Se añadieron 500 ml adicionales de agua y se añadió lentamente 15 ml de H₂O₂, volviendo el color de la solución de marrón oscuro a amarillo. La mezcla se filtró y se lavó con solución acuosa 1:10 HCl (250 ml) para eliminar los iones metálicos. El sólido resultante se secó al aire y se diluyó hasta 600 ml, haciendo una dispersión acuosa de óxido de grafito. Finalmente, se purificó varias veces lavando con agua y sometándolo a centrifugado y ultrasonido para después filtrar y eliminar las especies metálicas restantes.

5.2.2 Exfoliación del óxido de grafito

La dispersión acuosa de óxido de grafito resultante se diluyó a 1,2 L de agua desionizada, se agitó durante la noche y se sometió a ultrasonidos durante 16 horas para exfoliarla y obtener el óxido de grafeno (OG). Finalmente la dispersión OG se centrifugó entonces a 3000 rpm durante 40 min para eliminar el grafito no exfoliado [168].

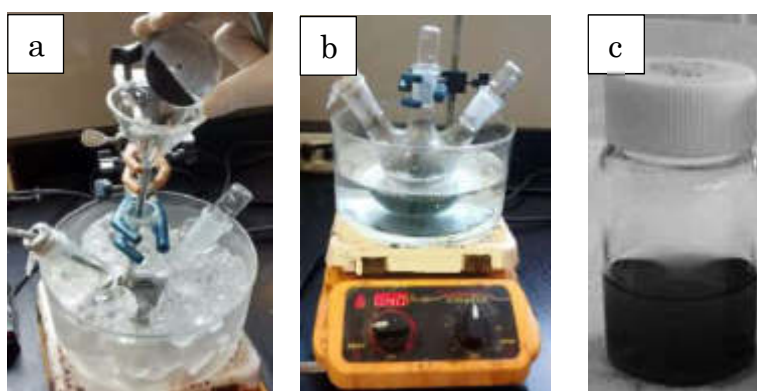


Figura 5.2 Síntesis de óxido de grafeno: a) grafito en presencia de HCl en baño frío, b) óxido de grafito a temperatura ambiente, c) Dispersión muestra de óxido de grafeno.

5.3 Síntesis del catalizador NiCoMo/OGr

El nanomaterial híbrido NiCoMo/OGr se sintetizó mediante un procedimiento solvotermal de una sola etapa [169]. Se dispersó 1,0 g de OG en 40 ml de NN-Dimetilformamida (DMF) durante 1,0 h. Luego en un vaso de teflón se añadió la suspensión de OG disperso con MoSO₄, Nickel y Cobalto y se dejó agitar una hora más. Sucesivamente el OG ligeramente oxidado se transformó en OGr mediante reducción de hidracina.

El sistema del vaso de teflón se cerró y se transfirió a un reactor Parr 4560 le cual se dejó en la mufla a 200° C durante 12 h. Finalmente, la mezcla se filtró y se lavó varias veces con agua y etanol, para después secar el sólido resultante.



Figura 5.3. Autoclave utilizada para la síntesis del catalizador NiCoMoS/OGr.

Las muestras del catalizador fueron preparadas de acuerdo a la relación 5% y 10% porcentaje %P/P con respecto al soporte. En la tabla 4.1 se muestran las cantidades exactas.

| Muestras | OG | Mo | Ni | Co |
|----------|-----|--------|----------|--------|
| 5% | 1 g | 0.03 g | 0.0165 g | 0.0035 |
| 10% | 1 g | 0.06 g | 0.033 g | 0.007g |

Tabla 5.1 Preparación de muestras.

5.3.1 Activación del catalizador

Antes de cada reacción, los catalizadores se activaron mediante el proceso de sulfuración ex – situ en un reactor tubular de Pyrex dentro de un horno. Se utilizó una mezcla de gas de H₂/H₂S (15% vol. H₂S) con un flujo de 40mL/min y a 400°C durante 2 h mediante una rampa de temperatura de 5°C por minuto [170, 171].

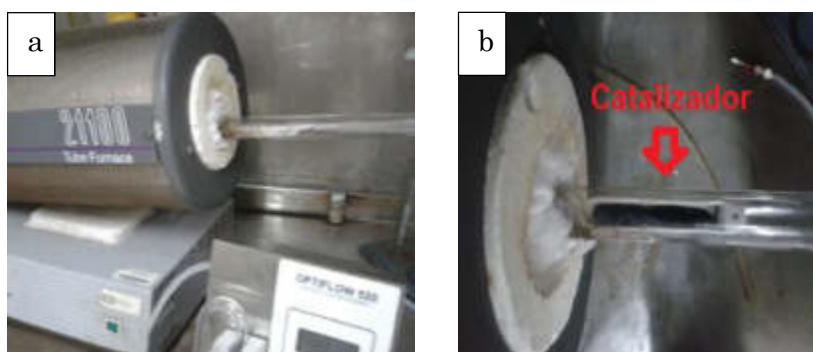


Figura 5.4 Activación del catalizador: a) reactor tubular, b) catalizador activado.

5.4 Técnicas de caracterización del catalizador NiCoMoS₂/OGr.

Para este trabajo se usaron diversas técnicas de caracterización para conocer las propiedades fisicoquímicas y estructurales del soporte y de los catalizadores sulfurados NiCoMoS₂/OGr.

El soporte fue caracterizado mediante las técnicas difracción de rayos X (XRD), espectroscopia FT-IR. Los híbridos NiCoMoS₂/OGr se caracterizaron mediante la técnica de espectroscopia XPS, FT-IR de absorción NO y microscopía SEM. Para conocer la actividad catalítica de los catalizadores previamente sulfurados NiCoMoS₂/OGr, se utilizó un como referencia un catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ sintetizado en el laboratorio, ambos catalizadores se

llevaron a reacción y los resultados se analizaron por cromatografía de gases (GC).

En los siguientes apartados se describirán los fundamentos de las técnicas utilizadas para caracterizar el catalizador NiCoMoS₂/OGr.

5.4.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de Rayos X es una técnica muy útil para la caracterización estructural de materiales que presentan cierto grado de cristalinidad. Se basa en la relación establecida por W. L. Bragg entre el ángulo de incidencia de la radiación θ , su longitud de onda λ y la distancia entre los planos cristalinos “d”.

$$n\lambda = 2d \text{ sen}(\theta)$$

Ecuación 5.1

Un material cristalino presenta una serie de planos paralelos con una distancia “d” entre ellos. Se darán interfaces constructiva y por lo tanto máximos de difracción, cuando la diferencia en la longitud de la trayectoria entre los rayos de difracción procedentes de planos sucesivos sean un número de veces “n”, la longitud de onda de radiación incidente es λ [172-173].

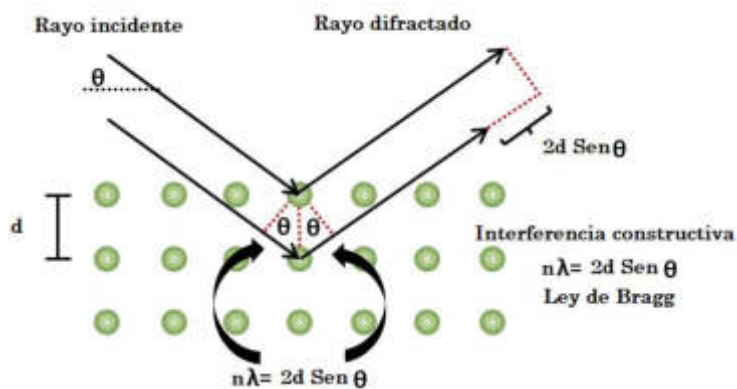


Figura 5.5. Esquema Ley de Bragg [173].

El difractograma de Rayos X de polvos nos proporciona la posición, la intensidad y el perfil de los picos en función del ángulo 2θ . Con esta información es posible la identificación y cuantificación de fases cristalinas, la determinación del tamaño de cristal y su simetría, de celda unidad, y con unos conocimientos suficientes de materiales policristalinos, es decir, la determinación de la posición de cada uno de sus átomos.

4.2.2. Espectroscopia FTIR

La espectroscopia de infrarrojos (IR) es una poderosa técnica analítica que permite analizar compuestos químicos estudiando la vibración de sus enlaces. Este tipo de espectroscopia permite identificar enlaces químicos en diferentes regiones de espectro IR, desde el infrarrojo cercano (NIR), hasta el infrarrojo medio (MIR) y el infrarrojo lejano. La región del infrarrojo medio es la zona del espectro con mayor riqueza de información y, por tanto, muy deseable para el análisis de identificación de compuestos.

La absorción en el infrarrojo de una molécula es una característica única de dicha sustancia y se produce cuando un fotón infrarrojo con cierta frecuencia de vibración interactúa con un enlace molecular de igual frecuencia produciendo un intercambio de energía (absorción) y generando una banda en el espectro.

Los instrumentos FTIR utilizan un interferómetro de Michelson para realizar sus mediciones. Cuentan con una fuente de luz, un divisor de haz, un espejo fijo, un espejo móvil, y un detector. La radiación infrarrojo pasa a través de un divisor de haz, posteriormente parte de la radiación se dirige al espejo fijo y la otra se refleja hacia un espejo móvil. La interferencia de la radiación IR producida por dos haces produce un interferograma, el cual es la señal que se

produce debido a la diferencia en el camino óptico de los haces. Una vez reflejados ambos haces se recombinan, se transmiten hacia la muestra y alcanzan al detector generando un patrón de interferencia o interferograma.

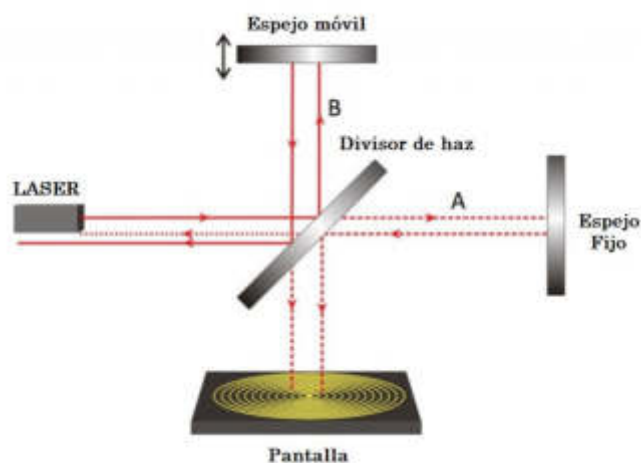


Figura 5.6. Esquema interferómetro de Michelson ^[174].

El patrón de interferencia se produce en función de la diferencia en el camino óptico de ambos haces. Cuando la distancia entre el divisor de haz y el espejo móvil es igual a la distancia entre el haz y el espejo fijo, la interferencia es constructiva y la señal es máxima. Este punto se denomina Zero Path Difference (ZPD). Por el contrario, cuando el espejo móvil está a la mitad de distancia que el espejo fijo, la interferencia es destructiva y la señal es nula.

Cada longitud de onda tiene su onda coseno, y debido a que la radiación infrarrojo es policromática., al detector llega la suma de todas estas ondas coseno. Por tanto el interferograma contiene información espectral en el dominio del tiempo. Aplicando la transformada de Fourier esté interferograma produce un espectro en el dominio de las longitudes de onda.

Los enlaces de las moléculas de la muestra absorben la radiación infrarroja en longitudes de onda características de los grupos funcionales. Por tanto cada sustancia va a generar un espectro de absorción característico y único que va a permitir la identificación del material a través de un análisis infrarrojo [175].

5.2.3. Espectroscopia de foto electrones de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS), también conocida como espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA), es un método de análisis cuantitativo sensible a la superficie para determinar con precisión la composición elemental de los materiales sólidos.

El principio del funcionamiento de XPS se basa en el efecto fotoeléctrico descrito en la Figura 5.7.

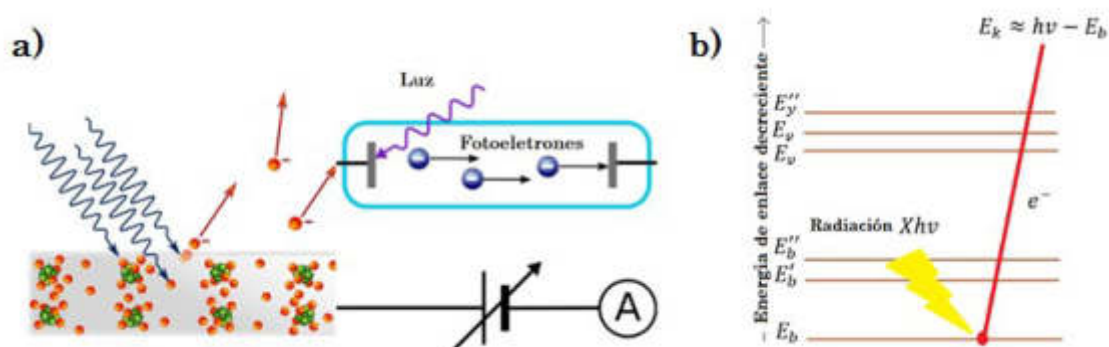


Figura 5.7. a) Esquema efecto fotoeléctrico, b) Diagrama del proceso de la espectroscopia XPS, donde se muestran las líneas más bajas que representan las energías de los electrones de las capas del átomo y otras representan los niveles de energía de la capa de valencia [176].

Cuando un fotón incide en la superficie de la muestra, su energía puede ser absorbida completamente por la nube electrónica de los átomos presentes en la muestra. Si la energía es lo suficientemente alta, esto puede provocar la ionización de la muestra y la expulsión de los llamados fotoelectrones con una

energía cinética que, de acuerdo con la ecuación de Einstein, está formada por la energía de enlace de electrones del electrón expulsado y la energía de fotones.

$$E_k = h\nu - E_b$$

Ecuación 5.2

La energía de enlace de los electrones de la banda de valencia no solo depende de la composición elemental sino también de las características del material, como la fase cristalina y otras, mientras que en el caso de los electrones internos, la energía de enlace es una característica de la fuente de átomos y del nivel electrónico. Por lo tanto, según este principio, XPS utiliza fotones de rayos X de alta energía para inducir la fotoemisión de los electrones centrales que escapan con una energía cinética específica del elemento químico emisor [177].

5.2.4. Microscopía Electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) es un instrumento muy versátil, permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, dando información morfológica y de composición química rápida, eficiente y simultáneamente del material analizado. Su versatilidad está dada en su resolución y apariencia tridimensional de las imágenes, producto de su profundidad foco.

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que hace un vacío de alrededor de 10⁻⁷ Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensador, objetivo) (Figura 5.8) desde unos 25.000 – 50.000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta

hacerse casi puntual. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye desde unos 10^{-14} A hasta unos $10^{-10} - 10^{-12}$ A. Esta disminución en la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios ya que la intensidad inicial de 10^{-14} A supone una emisión de $0.15 e^-/s$, mientras que en la definitiva, de 10^{-12} A, es de $6.106 e^-/s$.

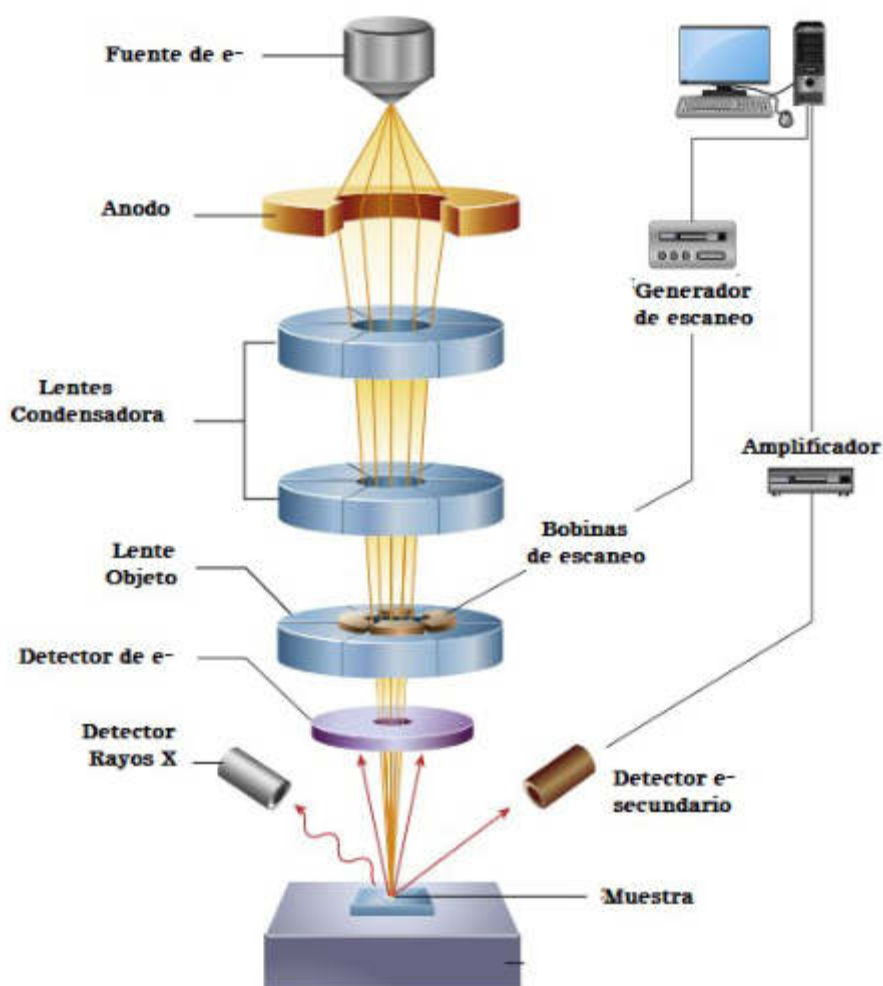


Figura 5.8 Diagrama esquemático de los componentes de microscopía SEM [178].

El haz de electrónico con estas últimas características, es decir puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que iría barriendo la muestra con continuas idas y venidas. Esta motilidad del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento.

En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen e⁻ secundarios que, tras ser captados por un detector, son hechos incidir sobre un “scintillator”, donde cada e⁻ dará origen a varios fotones. Dichos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañon de luz y, ya en aquél, cada fotón dará origen a un fotoelectrón que, a través de una serie de dinodos con diferencias de potencial crecientes produce, mediante efecto de cascada, gran cantidad de e⁻ secundarios. En definitiva, lo que se ha conseguido ha sido una amplificación de la corriente debida a los e⁻ secundarios originales o, dicho de otro modo, una amplificación de la información sobre la muestra suministrada de dichos e⁻.

Los electrones secundarios, finalmente, previo paso a un video amplificador, son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos (ORC) sobre cuya pantalla se producirá la imagen ^[178-179].

Concretando, se puede decir que una de las principales características de este instrumento es la existencia de una correspondencia biunívoca (punto a punto) establecida entre la muestra a examinar y la imagen formada, correspondencia que se establece al mismo tiempo, de forma que cubriría a la muestra en series de tiempo, quedando la imagen dividida en muchos elementos fotográficos los cuales serían captados por el sistema fotográfico instalado en el instrumento e integrado en una sola imagen que nos informa sobre la apariencia cúbica de material estudio.

5.2.5 Cromatografía de gases

La cromatografía es una técnica analítica, que según Keulemans ha definido como un método físico de separación en el cual los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales constituye la fase estacionaria, de gran área superficial, y la otra es un fluido (fase móvil) que pasa a lo largo de la fase estacionaria.

La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido dispuesto sobre un sólido que actúa como soporte, de gran área superficial. La fase móvil es un fluido (puede ser gas, líquido o fluido supercrítico) que se usa como portador de la mezcla.

En la cromatografía ocurren dos fenómenos muy importantes y que son prácticamente los reactores del proceso de separación: la adsorción y la absorción.

La adsorción es la retención de una especie química en los sitios activos de la superficie de un sólido, quedando delimitado el fenómeno a la superficie que separa las fases o superficie interfacial. Esta retención superficial puede ser física o química. La adsorción depende de la naturaleza de la sustancia adsorbida, de la temperatura, de la naturaleza y estado de subdivisión del adsorbente, y de la concentración.

Por otro lado, la absorción es la retención de una especie química por parte de una masa y depende de la tendencia que tiene ésta a formar mezcla o reaccionar químicamente con la misma.

El proceso cromatográfico, aparentemente simple en práctica, es en realidad una compleja unión de fenómenos tales como: hidrodinámica, cinética, termodinámica, química de superficie y difusión.

Hasta la fecha se han propuesto muchas teorías, que incluyen complejos modelos matemáticos para poder explicar el comportamiento de los solutos en las columnas cromatográficas. Las más estudiadas son: la Teoría de los Platos Teóricos (Martin y Synge), la Teoría Cinética (Van Deemter, Zuiderweg, Klinkenberg y Sjenitzer) y la Teoría Desarrollada (Golay) para Columnas Capilares de la concentración del soluto.

La Teoría Cinética, considera el proceso cromatográfico en función de factores cinéticos que intervienen en él. Siendo estos factores:

- Las múltiples trayectoria (diferentes rutas) que toma un soluto durante su movimiento (migración) a través del empaque de la columna, provocando variaciones en la velocidad del flujo.
- La difusión Axial o Longitudinal del soluto en la fase móvil.
- La cinética de la resistencia a la transferencia entre las fases móvil y estacionaria.

La ecuación de Van Deemter es:

$$HETP \text{ ó } H = A + \frac{B}{u} + Cu$$

Ecuación 5.3

Donde: $u = L(\text{cm})/t_{\text{aire}}(\text{seg})$.

En cromatografía de gases (GC), la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte que no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar al analito a través de la columna. Existen dos tipos de cromatografía de gases:

- La cromatografía gas – sólido (GSC)

Se basa en una fase estacionaria sólida en la cual se produce la retención de los analitos como consecuencia de la adsorción física.

- La cromatografía gas – líquido (GLC)

Se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte.

Un cromatógrafo de gases consiste en varios módulos básicos ensamblados para: 1) proporcionar un gasto o flujo constante del gas transportador (fase móvil), 2) permitir la introducción de vapores de la muestra en la corriente de gas que fluye, 3) contener la longitud apropiada de fase estacionaria, 4) mantener la columna a la temperatura apropiada (o la secuencia del programa de temperatura), 5) detectar los componentes de la muestra conforme eluyen de la columna y 6) proveer una sea legible proporcional en magnitud a la cantidad de cada componente [180]. Los módulos del instrumento se muestran esquemáticamente en la Figura 5.9.

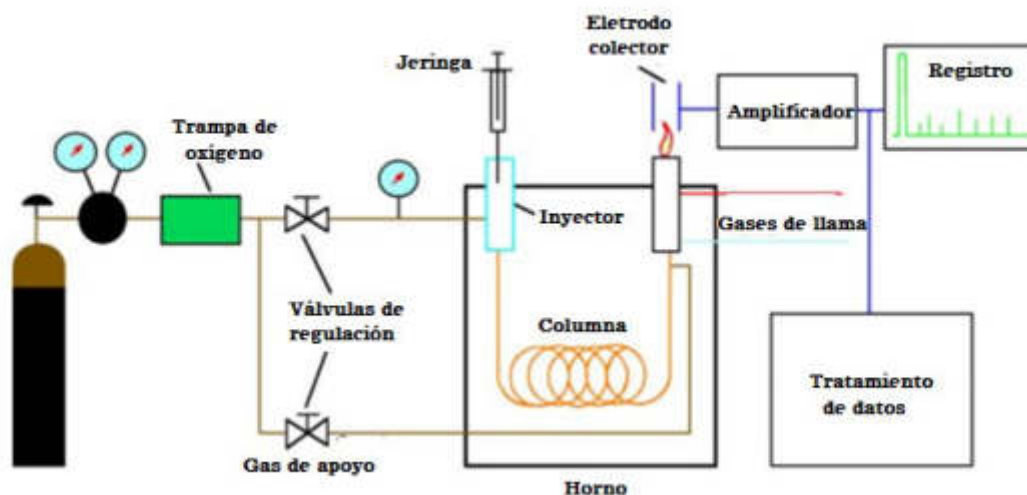


Figura 5.9. Esquema de cromatógrafo de gases [181].

Los gases portadores utilizados en cromatografía no afectan, en principio, a la separación ya que no tienen ninguna influencia sobre los procesos de sorción-desorción o de partición que se producen en la columna, por lo que no afectan a la selectividad de ésta; de cualquier forma, los términos de difusión en la fase móvil de la ecuación de Van Deemter, si dependen de la naturaleza del gas portador, por lo que las curvas de AEPT (Figura 5.9) serán ligeramente distintas para cada tipo de gas, lo que a su vez influirá sobre la velocidad óptima de la fase móvil y, en consecuencia sobre los tiempos de análisis.

Al margen del efecto que la naturaleza del gas portador puede ejercer sobre la altura de plato, la elección de uno u otro tipo de gas, estará determinada fundamentalmente por el sistema de detección utilizado. Como fuente de gas portador se suelen utilizar cilindros de gas comprimido de elevada pureza, capaces de suministrar una presión de gas adecuada y constante, es de hacer notar que, en muchos casos, es necesario eliminar las trazas de impurezas que pueda contener el gas (O₂, H₂O fundamentalmente) que puedan afectar al sistema cromatográfico, por medio de filtros adecuados. El control de la velocidad del gas portador a través de una columna, se realiza por medio de válvulas que suministran un caudal constante (columnas empaquetadas) o que mantienen constante la presión en cabeza de columna (sistemas capilares).

El horno de un cromatógrafo de gases, tiene como misión el mantener la columna termostaticada a una temperatura fijada con gran precisión (dentro de unos límites de $\pm 1^\circ\text{C}$); por otro lado, es necesario que el control de termostaticación del horno permita incrementar la temperatura de éste a una velocidad prefijada y constante (para trabajar con técnica de temperatura programada). Evidentemente, el primer requisito es fácil de cumplir, pero cuando se requiere trabajar con temperatura programa, el horno debe cumplir una serie de requisitos tales como tener escasa inercia térmica

(particularmente si es necesario realizar rampas de temperatura muy rápidas) y poseer un sistema de control de temperatura muy sofisticado que incluya la posibilidad de programar las posibles variaciones a temperatura del horno así como los tiempos a los han de realizarse [181,182].

5.2.6 Evaluación catalítica

La reacción que se llevó a cabo se presentan con el modelo de la figura 5.10, donde se puede observar que el DBT se convierte en diferentes compuestos, siguiendo selectivamente las rutas DDS (hidrodesulfuración directa) y HYD (Hhidrogenación) formando 2 productos principales, Bifenilo (BF) o ciclohexil- benceno (CHB).

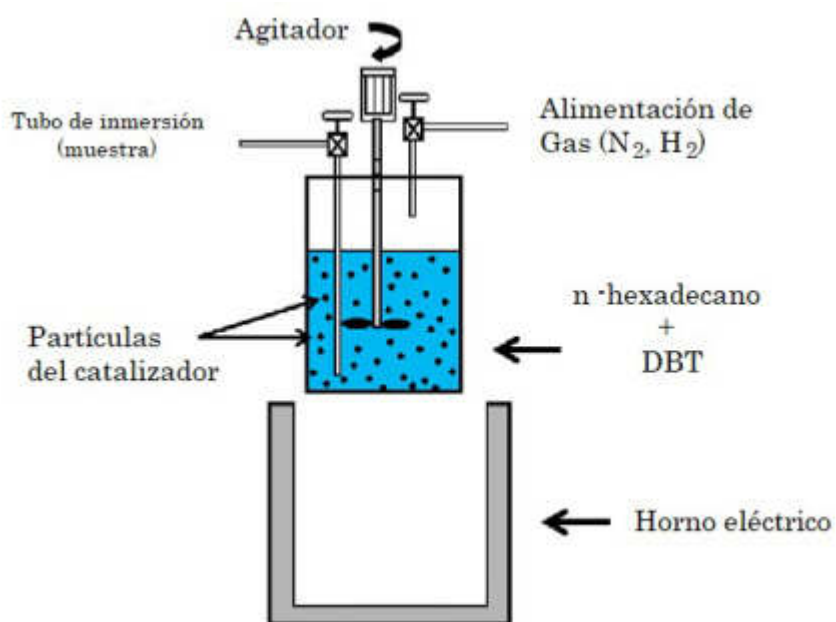


Figura 5.10. Reactor Batch

Los porcentajes de conversión del DBT en función del tiempo para varios sulfuros de metales de transición son muy cercanos a la linealidad asumiendo cinética de p-seudo orden cero para la HDS del DBT [183] de acuerdo a la ecuación:

$$X_{DBT} = \left(1 - \frac{\eta_{DBT}}{\eta_{DBT,0}}\right) = \left(\frac{K}{\eta_{DBT,0}}\right)^t$$

Ecuación 4.1

La constante de reacción se expresa en unidades de mol*s⁻¹.

Donde:

X_{DBT} : es el factor de conversión del DBT al tiempo t.

$\frac{K}{\eta_{DBT,0}}$: es la pendiente de la gráfica.

La constante de velocidad de reacción es el resultado de la gráfica de la ecuación 4.1 entre los gramos de catalizador alimentados, y se expresa en moles DBT convertidos por gramo de catalizador por segundo (mol/g*s).

6

Resultados y Discusiones

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos de las caracterizaciones tanto del soporte de OGr, así como del catalizador NiCoMoS₂/OGr.

6.1 Soporte

El soporte para el catalizador NiCoMoS_2 está compuesto por el nanomaterial bidimensional de origen de carbono, mejor conocido como óxido de grafeno reducido (OGr) el cual, es considerado un precursor del grafeno. En esta sección se presentan diferentes caracterizaciones a partir de técnicas de espectroscopia, difracción y microscopia que nos permiten identificar los grupos funcionales y espectros característicos del óxido de grafeno (OG). Se resalta que, la reducción del OG se realiza en conjunto durante la síntesis del catalizador NiCoMo/OGr.

6.1.1. Patrones de difracción de rayos X para el OG

La técnica de XRD permite analizar la estructura cristalina y monitorear el proceso de oxidación del grafito. Los patrones de difracción del grafito y OG se realizaron en un difractómetro modelo Miniflex II, marca Rigaku ($\lambda = 1.5418$), las medidas de las muestras se tomaron en un rango de 2Θ de $5 - 70^\circ$. Las muestras se prepararon mediante un polvo homogéneo, el cual es colocado en el porta-muestras y aplanado mediante un cilindro de acero durante varios segundos para evitar que se derrame dentro del equipo.

Los datos reportados en la literatura señalan que el grafito tiene un pico de reflexión en aproximadamente $2\Theta = 26^\circ$, que corresponde al espaciado $d = 0.335$. Al oxidar el grafito, el pico de reflexión (002) cambia al ángulo $2\Theta = 10^\circ$ con espacio $d = 0.906$. Este aumento en el espacio d se debe en gran medida a la intercalación de moléculas de agua y formación de grupos funcionales que contienen oxígeno en las capas de grafito. La Figura 6.1 muestra los patrones XRD del a) grafito y b) OG a través del método de

Hummers modificado, en b) se observa el corrimiento a la izquierda del pico de reflexión (002), esto sugiere la presencia de oxígeno restante. Por otro lado, la ampliación del pico, infiere un apilamiento del OG, lo que está muy relacionado con el tiempo de exfoliación del mismo [184 – 186].

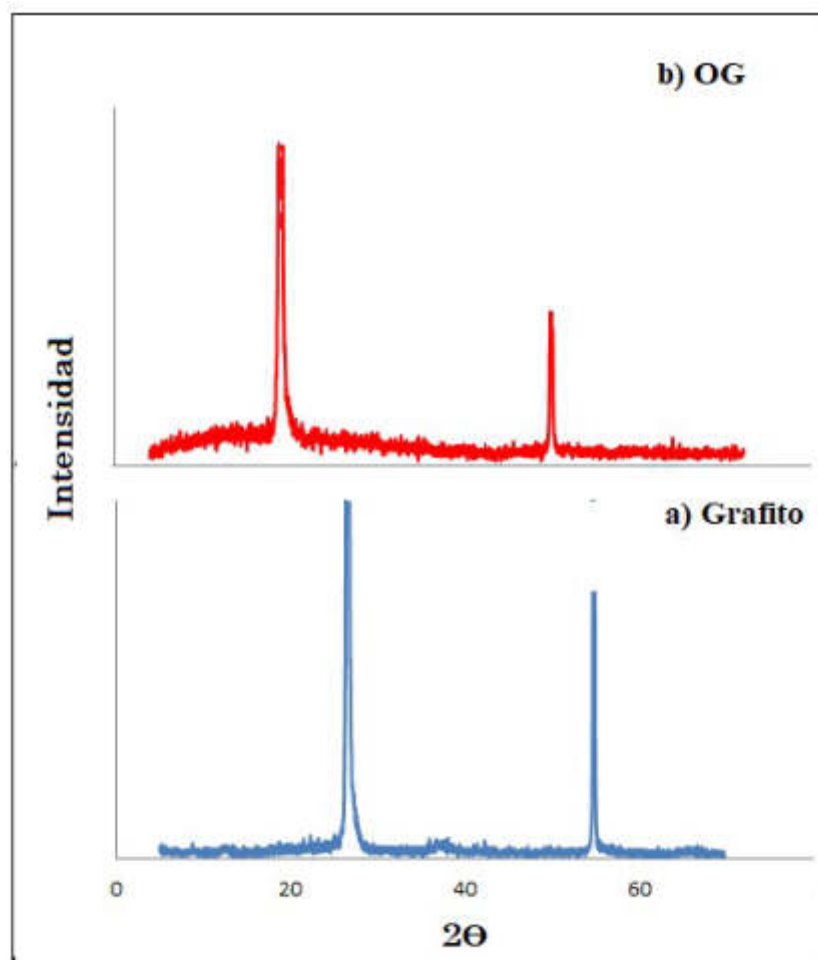


Figura 6.1. Difracción de rayos X de las muestras: a) grafito, b) OG.

6.1.2. Espectros de infrarrojos por transformada de Fourier del OG

Se utilizó la técnica de espectroscopia infrarroja FTIR, para analizar los grupos funcionales del OG, el espectro de la muestra analizada se obtuvo mediante un equipo Elmer Paragon 1000 y las mediciones se realizaron en el rango espectral entre las longitudes de onda de 500- 4000 cm^{-1} a una velocidad de barrido de 0.1-0.5 cm/s . La preparación de la muestra consiste en hacer una pastilla del polvo y después montarla en la porta muestras para su análisis.

La Figura 6.2 muestra el espectro de transmitancia FTIR de la muestra de óxido de grafeno. Se observan picos atribuidos a la oxidación del grafito y óxido de grafeno.

El grafito oxidado se caracteriza por un pico intenso que se produce entre 3100 y 3700 cm^{-1} y se atribuye a las bandas de estiramiento C-OH del grupo hidroxilo. El segundo pico de menor intensidad se encuentra en aproximadamente 1620 cm^{-1} y se atribuye a la vibración esquelética C = C. Un tercer pico se encuentra en 1050 cm^{-1} , este se relaciona a la vibración de estiramiento del grupo alcoxi C-O. Finalmente un pico de muy baja intensidad en 1730 cm^{-1} se le atribuye a la vibración de grupo carbonilo C = O.

El siguiente grupo contiene picos que se pueden observar es los espectros de óxido de grafeno. El pico más intenso es de aproximadamente 995 cm^{-1} y se atribuye a la vibración de estiramiento del grupo epoxi C-O-C [187-192].

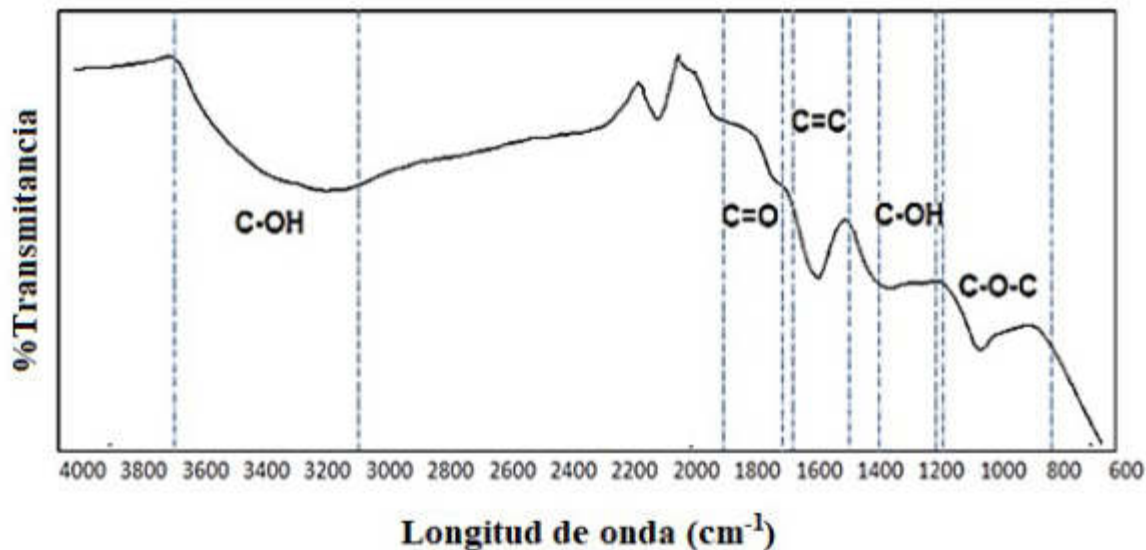


Figura 6.2. Espectro FTIR de transmitancia del OG.

6.1.3. Espectroscopia de UV -Visible

La interacción de la muestra de OG con la radiación electromagnética se determinó mediante espectroscopia UV-VIS con un espectrofotómetro Perkin Elmer con una fuente de Xenón Flash, barriendo longitudes de onda de 248 a 400 nm a una velocidad menor de 3 segundos. Las medidas se realizaron en una celda de cuarzo de 1 cm de trayectoria óptica sobre una suspensión acuosa de óxido de grafeno,

La Figura 6.3 muestra el espectro de absorción UV-Vis de la muestra de óxido de grafeno. El pico de absorción en aproximadamente 230 nm, corresponde a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C-C aromáticos, y el pico se debe a la transición $n \rightarrow \pi^*$ de C=O. La formación de enlaces C-C de tipo aromáticos indican la abundancia relativa de enlaces C-C en el OG debido al proceso de oxidación del grafito. Además, el valor de absorbancia más alto relevante para

el pico del hombro refleja la abundancia frecuente de transición $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos carbonilo [193–195].

La absorbancia es una indicación de la cantidad de C-C- aromático y C = O presente; sin embargo, el grado de conjugación se puede expresar en términos de longitud de onda de absorción, donde los valores de longitud de onda más altos indican que la conjugación del sistema está bien establecida y es más baja en energía.

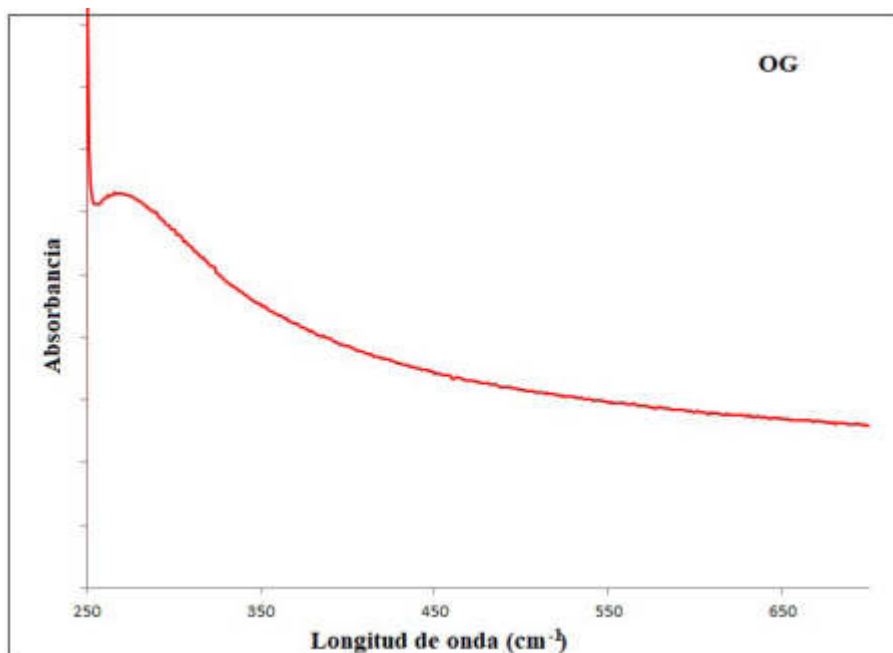


Figura 6.3. Espectro UV-Vis de Absorbancia del OG.

6.2 Catalizador

6.2.1. Microscopia SEM con EDS

La Figura 6.6 muestra las imágenes de SEM del catalizador al 10% a una escala de 2.5 μm . Se observan hojuelas de grafeno apiladas, confirmando lo que ya se había mencionado con el análisis de DRX. La Figura 6.7 muestra el mapeo del catalizador NiCoMo/OGr antes de la activación (sulfuración). Las imágenes muestran una dispersión homogénea de los elementos Ni, Co y Mo sobre el soporte de OGr. Este resultado se refuerza con los valores de la tabla 6.1, obtenida usando el EDS (Espectroscopia por dispersión de energía) del microscopio electrónico de barrido (SEM). Dicho análisis muestra en mayor cantidad al elemento carbono con 71.3 %, seguido del oxígeno 13.1 %, molibdeno 8.7 %, níquel 0.7 % y cobalto 0.4%, concordando con los elementos que conforman al catalizador.

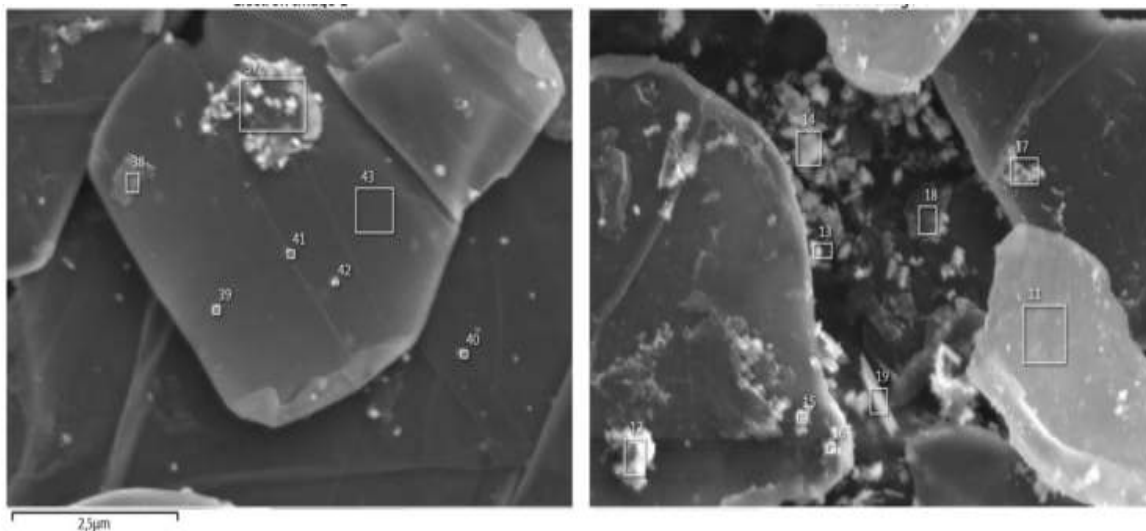


Figura 6.4. Imágenes SEM del catalizador NiCoMoS/OGr.

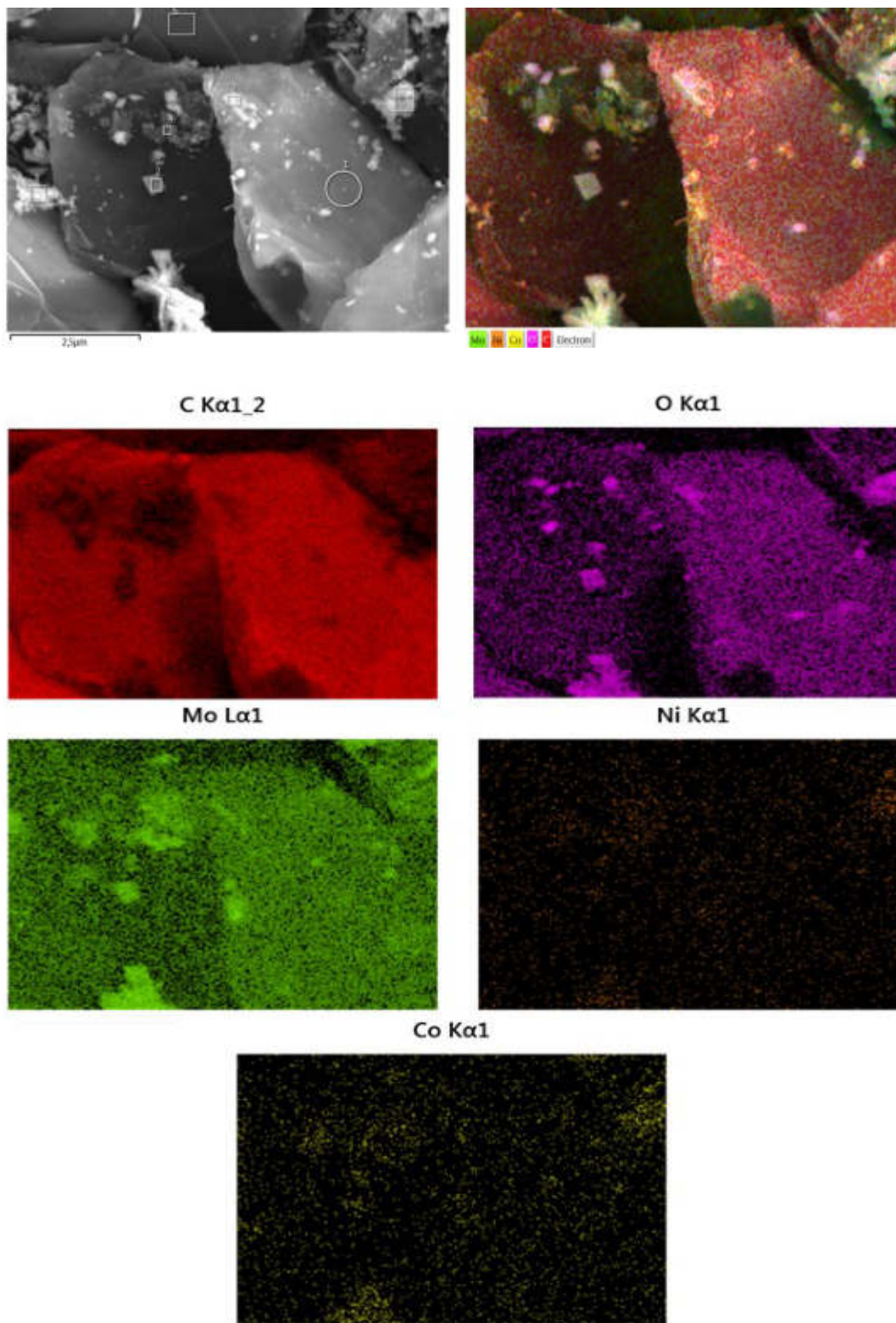


Figura 6.5. Mapeo SEM del catalizador NiCoMoS/OGr.

| Elemento | Wt % |
|-----------|--------|
| Carbono | 71.3 % |
| Oxígeno | 13.1 % |
| Molibdeno | 8.7 % |
| Níquel | 0.7 % |
| Cobalto | 0.4 % |

Tabla 6.1.

6.2.2. Espectroscopia XPS de NiCoMoS₂/OGr

Los espectro de fotoelectrones de rayos X de los catalizadores recién sulfurados se registran usando un espectrómetro VG Escalab 200R equipado con un analizador de electrones hemisférico y una fuente de rayos X de Mg K α ($h\nu = 1253,6$ eV). Para proteger las muestras del contacto con el aire, se mantuvieron en i-octano hasta su transferencia al aparato XPS.

Las muestras se colocaron primero en un soporte de acero inoxidable montado en una varilla de muestra en la cámara de pretratamiento del espectrómetro y luego se desgasificaron a 150° C durante 1 hora. Antes de transferirlas a la cámara de análisis. Los efectos de carga se corrigieron tomando las energías de enlace (BE) del pico C1 del carbono adventicio 84.5 eV. Los análisis de los picos se realizaron con el software proporcionado por VG utilizando un programa de ajuste de mínimos cuadrados no lineales.

La tabla 6.2 muestra las energías de enlace (eV) de los electrones centrales del catalizador NiCoMoS₂/OGr recién sulfurado.

| Muestra | Mo 3d _{5/2} | Co 2p _{3/2} | Ni 2p _{3/2} | S 2P |
|----------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|
| Cat. 5% | 228.8 | 778.7 | 852.5 | 161.3 |
| Cat. 10% | 228.7 | 778.7 | 852.4 | 161.4 |

Tabla 6.2

La tabla 6.3 muestra las relaciones atómicas de la superficie del catalizador NiCoMoS₂/OGr recién sulfurado.

| Muestra | Mo/C | Co/C | Ni/C | S/(Mo+Co+Ni) |
|----------|-------|-------|-------|--------------|
| Cat. 5% | 0.020 | 0.011 | 0.009 | 1.27 |
| Cat. 10% | 0.031 | 0.018 | 0.014 | 1.43 |

Tabla 6.3

Los espectros a nivel de núcleo del Mo 3d, Co 2P y Ni 2p de los catalizadores de sulfuro se muestran en la figura 6.8 – 6.10, respectivamente. Los valores de energías de unión (BE) de los niveles de núcleo de Mo 3d_{5/2}, Co 2p_{3/2}, Ni 2p_{3/2}, S 2p corresponden a los catalizadores de sulfuro de nuevos que se muestran en las tablas 6.2 y 6.3.

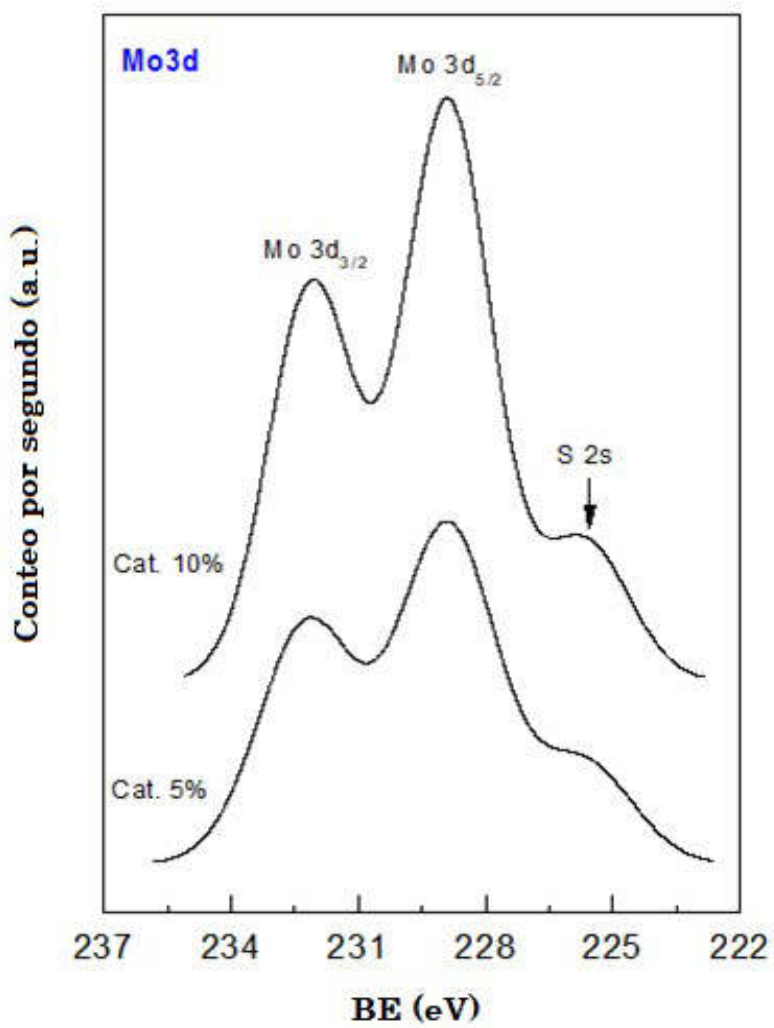


Figura 6.6. Espectro XPS núcleo Mo 3d.

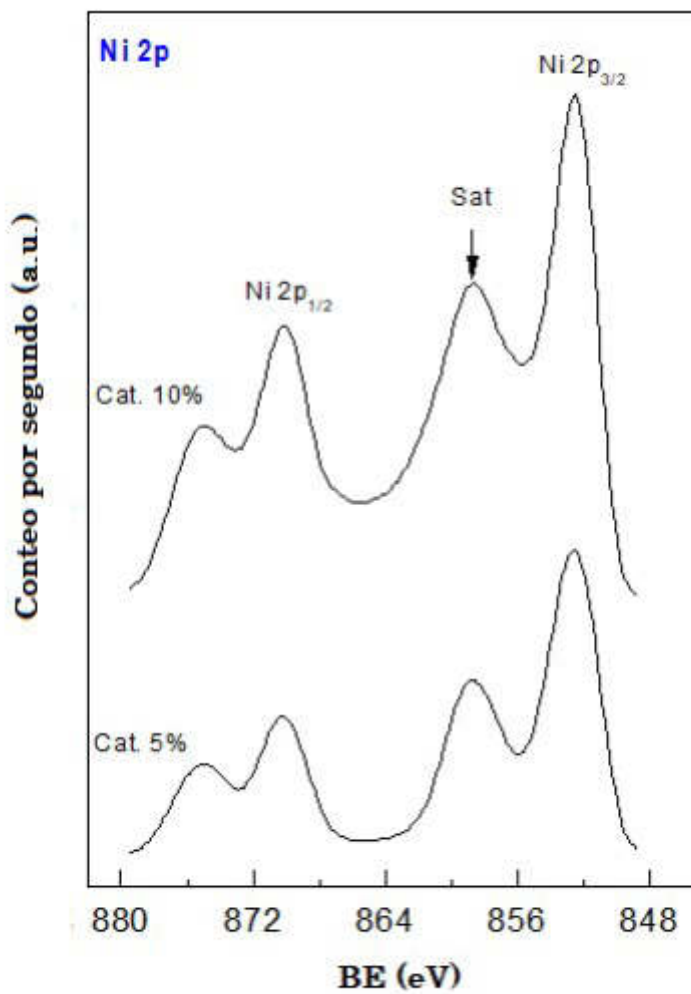


Figura 6.7. Espectro XPS núcleo Ni 2p.

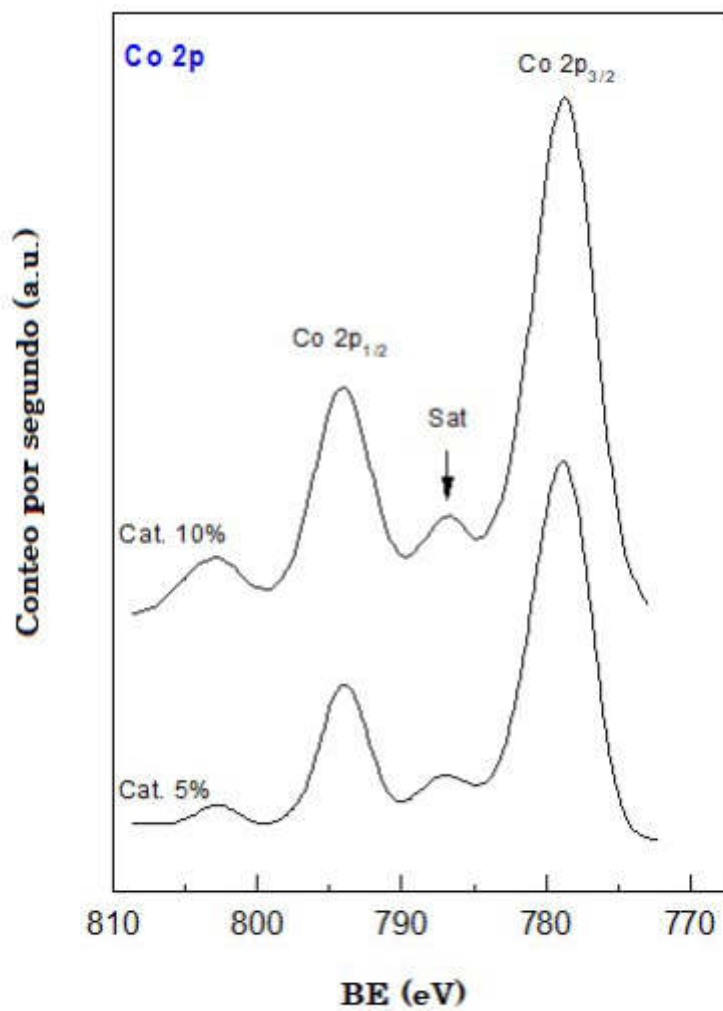


Figura 6.8. Espectro XPS núcleo Co 2p.

Todos los catalizadores presentan el pico de S en 2p a 161.2 ± 0.1 eV, que es característico de los iones S_2^- en el entorno de MoS_2 [196,197]. La ausencia del segundo componente de BE alrededor de 168 eV, donde generalmente se observan especie de sulfato [198], indica que el procedimiento experimental seguido durante la sulfuración y la transferencia de la muestra dentro de la cámara del espectrómetro fue eficiente para evitar el contacto con el aire.

El BE del pico más intenso de Mo $3d_{5/2}$ se encuentra en 228.3 ± 0.1 eV. Este valor es algo superior al que se suele observar a 228 eV para el MoS_2 estequiométrico [196, 198-199]. Es probable que esto se deba a la interacción de las especies de molibdeno con las superficie de soporte, luego los electrones del entorno de molibdeno son ligeramente atraídos por el soporte, lo que conduce a un ligero aumento de los valores de BE. La ausencia de picos correspondientes a especies del ion sulfuro de molibdeno (como $MoO_2S_2^{2-}$) indica que la sulfuración de los iones Mo es completa [196].

Los espectros de Ni $2p_{3/2}$ mostraron dos contribuciones en 852.4 ± 0.1 eV, y esto corresponde a las especie de sulfuro de Ni [199-201].

Los valores BE de Co en el catalizador sulfurado indican la presencia de CoS_2 en 778.7 ± 0.1 eV [196].

6.2.3. Espectroscopia FTIR de NO absorbido NiCoMoS₂/OGr

Las mediciones de FTIR se realizaron en un espectrofotómetro Agilent 660 FTIR. Se prepararon obleas autoportantes del precursor de catalizador de óxido con un espesor de 80 mg cm^{-1} presionando ($7 \times 10^3 \text{ kg cm}^{-2}$) la muestra en polvo durante 10 minutos. La oblea se introdujo en una celda de infrarrojos especial que tenía llaves de paso sin grasa y ventanas KBr. Luego, la muestra se sulfuró in situ en las mismas condiciones descritas en la referencia [196].

Las muestras sulfuradas se desgasificaron a 450°C durante 2 horas, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente antes de entrar en constante con aproximadamente a 20 mbar de óxido nítrico durante 30 in, tras lo cual se registró el espectro.

Luego, las muestras se desgasificaron a 10^{-5} mbar a 350°C durante 2 horas, para lograr la desorción total de las moléculas de NO, y se registró el espectro del catalizador después de enfriarlo a temperatura ambiente. El espectro de IR del NO adsorbido se obtuvo restando el espectro del correspondiente catalizador desgasificado (Figura 6.11).

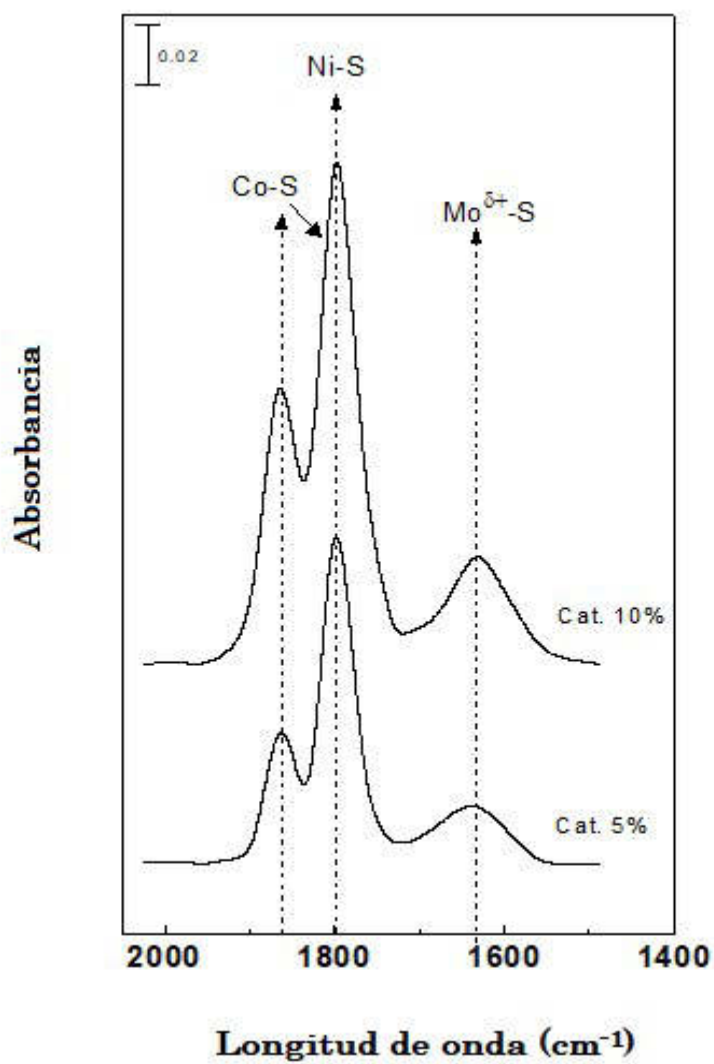


Figura 6.9. Espectro de absorbancia de IR de NO

Todos los espectros mostraron tres señales bien definidas en 1864, 1798 y 1654 cm^{-1} . Las bandas de adsorción con máximos de aproximadamente 1798 cm^{-1} son características de los sitios de Ni^{2+} sulfurados que absorben NO, mientras que las prohibiciones amplias observadas a 1637 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de estiramiento asimétrica del NO absorbido en especies sulfuradas de Mo^{4+} [196].

La adsorción de NO en las especies de sulfuro de cobalto que muestran unas bandas de doblete típicas alrededor de 1864 y 1795 cm^{-1} se debe al modo de vibraciones de estiramiento simétrico y antisimétrico del NO adsorbido en las especies de CoS_2 [196].

También se observa que la banda de adsorción 1795 cm^{-1} se superpone con la banda de adsorción del NO adsorbido en especies de sulfuro de Ni.

6.2.4. Actividad catalítica de $\text{NiCoMoS}_2/\text{OGr}$

Se evaluaron las actividades catalíticas de los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT). Se utilizó como referencia un catalizador de sulfuro de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizado en laboratorio. Las propiedades fisicoquímicas medias de este catalizador de referencia son las siguientes: 12% en porcentaje peso de Mo, 1.8% en porcentaje en peso de P, relación molar $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ de 0.313 $S_{\text{BET}} = 228 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, poro diámetro de 9.5 nm y volumen de poro de 0.55 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Antes de cada reacción, los catalizadores se activaron mediante sulfuración ex situ utilizando una mezcla de gas de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (15 % vol. H_2S) con flujo de 40 ml min^{-1} y 400° C durante 2 horas (5° C min^{-1}). Antes de la carga del catalizador, el reactor se purgó con un gas inerte para eliminar el aire residual.

Luego, el reactor se cargó con aproximadamente 0.2 g de catalizador presulfurado (malla - 80 / + 100), 500 ppm de S de DBT y 100 ml de n-hexadecano usado como disolvente.

La reacción de HDS de DBT se llevó a cabo en un reactor Parr discontinuo a 320 °C y una presión de hidrógeno de 5.5 MPa. Se empleó una velocidad de agitación de 800 rpm. Los productos de reacción se analizaron mediante cromatografía de gases (GC) con un cromatógrafo de gases Agilent 7890 equipado con una columna capilar Agilent 30 m HP-5.

Las muestras se tomaron cada 20 minutos durante la primera hora, luego cada 30 minutos durante las siguientes 4 horas. La reducción del volumen de alimento debido al muestreo fue menor al 5% del volumen total.

La actividad catalítica se expresó en términos de porcentaje (%) de conversión de DBT frente al tiempo de reacción. La desviación estándar media para las medidas de conversión fue de aproximadamente el 3%. Usando datos de conversión, se calculó la velocidad de reacción inicial (expresada como mol de DBT convertido por segundo por gramo de catalizador) para cada catalizador.

Los productos de reacción del HDS de DBT fueron bifinelo (BP), dicitclohexilo (DCH) y ciclohexibenceno (CBH). Para Todos los catalizadores, el producto de tetrahidrobenciotiofeno (THDBT) no fue detectado por el análisis de cromatografía de gases. Esos productos se forman a través de dos rutas de reacción paralelas], el bifinelo se forma a través de las rutas de desulfuración directa (DDS), mientras que el ciclohexilbenceno y dicitclohexilbenceno se forman a través de la ruta de hidrogenación (HYD).

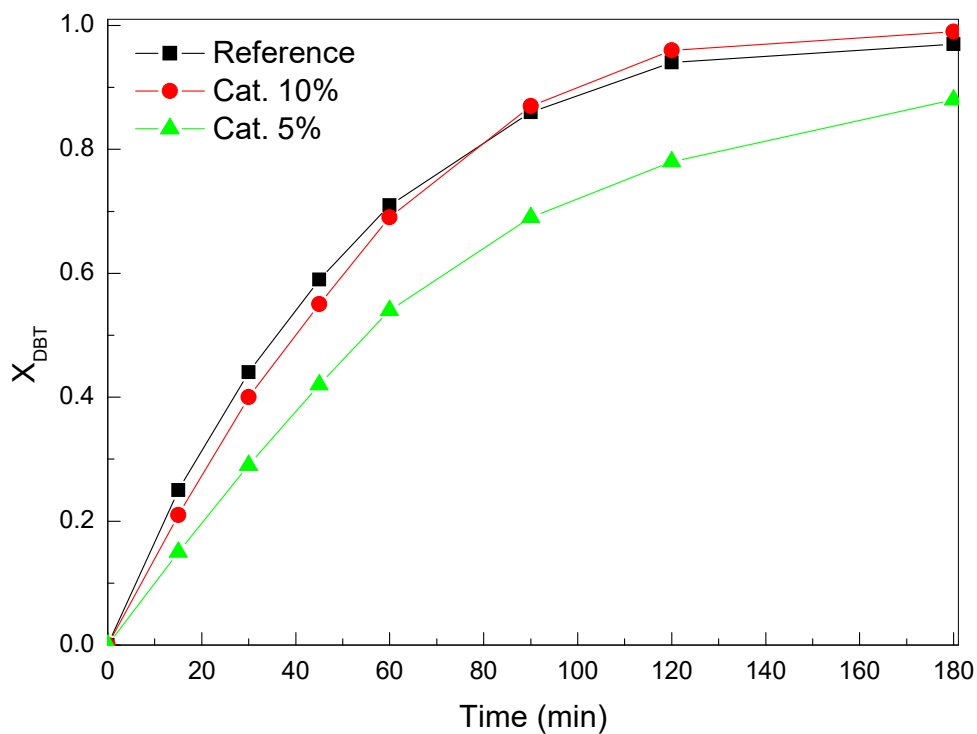


Figura 6.10. Porcentaje (%) de conversión de DBT frente al tiempo de reacción

La relación de selectividad HYD/DDS se calculó mediante la ecuación: $\text{HYD/DDS} = [\text{CHB}] + [\text{DCH}] / [\text{BP}]$. Los resultados se muestran en la tabla 6.4.

| Muestra | Radio HYD/DDS | Vel. Reacción (mol _{DBT} /g _{cat} ·s) |
|-----------|------------------|--|
| Reference | 0.16 | 124 |
| Cat. 5% | 0.12 | 72 |
| Cat. 10% | 0.19 | 113 |

Tabla 6.4

De acuerdo a la gráfica de la figura 6.12 se observa que el catalizador NiCoMoS₂/OGr al 10% presenta un porcentaje mayor de conversión de DBT que el catalizador al 5% y que el catalizador de referencia.

En la tabla 6.4 se muestra la relación de selectividad HYD/DDS, nuevamente el catalizador al 10% presente una selectividad mayor en comparación con los otros dos catalizadores. Pero, también se observa un ligero decremento en la velocidad de reacción. Esto se podría relacionar por el factor temperatura, ya que se mantuvo uniforme durante la reacción.

Conclusiones

- Se logró sintetizar un soporte de OG a partir del método de Hummers Modificado. De acuerdo a los resultados obtenidos por microscopía se observa ver el apilamiento de las hojuelas de grafeno, por lo que se concluye que es necesario aplica run mayor tiempo de exfoliación al OG antes de proceder a la reducción por hidracina.
- La síntesis del catalizador NiCoMoS₂/OGr se realizó en un solo paso, esto representan un gran ventaja ya que los métodos tradicionales para la producción de catalizadores involucran en ocasiones más de dos síntesis para obtener lo buscado.
- Se evaluaron los catalizadores al 5% y al 10% porcentaje %P/P mediante la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT) y se compararon con un catalizador de referencia NiMo/ γ Al₂O₃. Los productos de la reacción fueron bifinelo (BP), dicitclohexilo (DCH) y ciclohexibenceno (CBH), los cuales surgen de las rutas de desulfurción directa (DDS) e hidrogenación (HYD).
- El catalizador NiCoMoS₂/OGr al 10% presento una selectividad mayor hacia los productos DBT en comparación con el catalizador al 5% y el de referencia. Este aumento en la selectividad podría deberse al soporte del OGr y propiedades de textura, acidez superficial y dispersión de nanopartículas.