

MICROSCOPIA ELECTRONICA: HERRAMIENTA FUNDAMENTAL EN LA CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACION

R. Huirache-Acuña^a, E. M. Rivera-Muñoz^b, F. Paraguay-Delgado^c,
M. A. Albiter^a, R. Nava^d, B. Torres^e, G. Alonso-Núñez^f

^aFacultad de Ingeniería Química, UMSNH, Morelia, Mich., 58060, MEXICO.

^bCentro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, A.P. 1-1010 Querétaro, Qro. 76000, MEXICO.

^cCentro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Chihuahua, Chih., 31109, MEXICO.

^dFacultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Centro Universitario, Cerro de las campanas, 76010, Querétaro, MEXICO.

^eUniversity of Texas at El Paso, Materials Research Technology Institute, El Paso, TX ,79968, USA.

^fCentro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, Ensenada, B. C., 22800, MEXICO.

E-mail: rafael_huirache@yahoo.it

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, el interés en catalizadores heterogéneos está ligado al descubrimiento de procesos químicos que eviten el daño al medio ambiente y al potencial aprovechamiento de fuentes energéticas [1]. En este contexto, la industria de la refinación del petróleo debe cumplir las nuevas y cada vez más estrictas especificaciones y regulaciones internacionales para la producción de combustibles de transporte limpios y de alta calidad [2, 3]. Por esta razón, el desarrollo de nuevos catalizadores para la desulfuración de compuestos de azufre en combustibles representa un reto científico y tecnológico. Los catalizadores estudiados consisten de partículas de algún metal dispersas sobre la superficie de un soporte (soportados) o de materiales sin soporte catalítico (máscicos). Las estructuras de los catalizadores son generalmente complicadas ya que contienen partículas de metal de varios tamaños y formas. Dicha complejidad estructural dificulta la comprensión del funcionamiento de estos catalizadores. La microscopía electrónica es una herramienta fundamental con la que se puede conocer la estructura, morfología y diversas propiedades del catalizador a niveles micrométrico, nanométrico y atómico (modo de transmisión, barrido, fuerza atómica). Lo anterior permite un mejor diseño y desarrollo de catalizadores para aplicarse en reacciones de hidrot ratamiento en la industria petrolera. En este trabajo se presentan resultados de la caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) y transmisión (MET) de diferentes catalizadores de hidrod esulfuración (máscicos y soportados).

METODOLOGÍA

Los catalizadores máscicos y soportados fueron sintetizados a través de diferentes rutas de síntesis y activados de manera *ex situ*:

- Catalizador máscico de MoS₂. Se utilizó como precursor tiomolibdato de tetrahexilamonio, el cual fue sintetizado a través de la reacción de tiomolibdato de amonio (TMA) y bromuro de tetrahexilamonio en solución acuosa.
- Catalizador máscico de CoMoS₂. Se sintetizó usando como precursor tiomolibdato de tetrahexilamonio y nitrato de cobalto a través de una mezcla mecánica de las sales.
- Catalizador de CoMoW soportado en SBA-15 (sílice mesoporosa). Los metales activos (Mo y W) y el promotor (Co) fueron incorporados en la superficie del soporte mediante el método de impregnación simultánea. Para lo anterior, se preparó una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O), metatungstato de amonio ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀· xH₂O) y nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂·6H₂O) como las sales precursoras del MoO₃, WO₃ y del CoO, respectivamente.
- Catalizador de CoMoW soportado en SBA-16. Se sintetiza de igual forma que el anterior pero utilizando como soporte el material SBA-16.

Los catalizadores fueron activados de manera *ex situ* en un horno tubular con una atmósfera constituida por una mezcla de H₂S/H₂ (15 % v/v), calentando desde la temperatura ambiente hasta 400°C, manteniendo ésta última durante 4 horas. Posteriormente, se llevó el sistema nuevamente a temperatura ambiente. Finalmente, los materiales

fueron almacenados en atmósfera de nitrógeno para evitar oxidación y realizar su caracterización y prueba catalítica (HDS de DBT).

RESULTADOS

En el caso de los catalizadores másicos, la cadena alquílica del precursor se desprende en forma de sustancias volátiles por efecto de la energía térmica suministrada en la etapa de activación. Durante este proceso se forman una gran cantidad de poros de diferentes tamaños y formas como se observa en las micrografías de MEB para los catalizadores de MoS_2 (Figura 1a) y CoMoS_2 (figura 1b). Se observa que la incorporación del Cobalto modifica la textura del catalizador y disminuye la formación de poros en el material.

Puesto que los sulfuros metálicos son las fases activas para la reacción de HDS, los catalizadores sulfurados fueron estudiados por HRTEM. Respecto a la morfología del soporte, las imágenes de HRTEM confirman el arreglo de poros de los catalizadores soportados en SBA-15 y SBA-16 (figuras 2a-2b). Los catalizadores basados en SBA-15 muestran arreglo hexagonal de sus canales (figura 2a) mientras que sus contrapartes de SBA-16 muestran un arreglo regular de poros a lo largo de la dirección [100] (Fig. 2b) que corresponde a una estructura cúbica $Im\bar{3}m$. Además, se pueden distinguir algunas áreas distorsionadas y colapsadas. Después de la sulfuración, todos los catalizadores muestran las franjas típicas de cristales de MoS_2 (WS_2). Los resultados anteriores se complementan con los obtenidos mediante otras técnicas como Difracción de rayos - X, Espectroscopías Raman e Infra Roja, etc.

CONCLUSIONES

En conjunción con otras técnicas de caracterización, tales como Difracción de rayos - X, Espectroscopías Raman e Infra Roja, etc., es posible lograr una caracterización integral de las muestras obtenidas, de tal forma que la microscopía electrónica, tanto de barrido como de transmisión, juega un papel indispensable en la caracterización morfológica de catalizadores de hidrodesulfuración. Por lo anterior, es posible correlacionar las propiedades catalíticas de dichos catalizadores, como su desempeño en las reacciones mencionadas, su estructura cristalina, etc., con la morfología mostrada, tanto a escala microscópica como a la nanométrica.

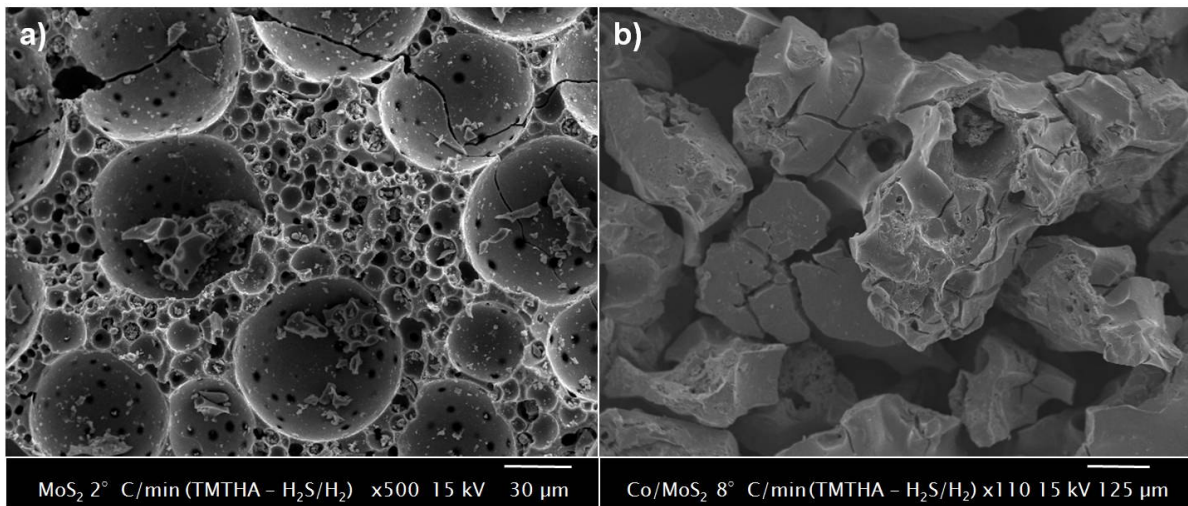


Figura 1. Imágenes de campo claro de catalizadores másicos para HDS: a) MoS_2 y b) CoMoS_2

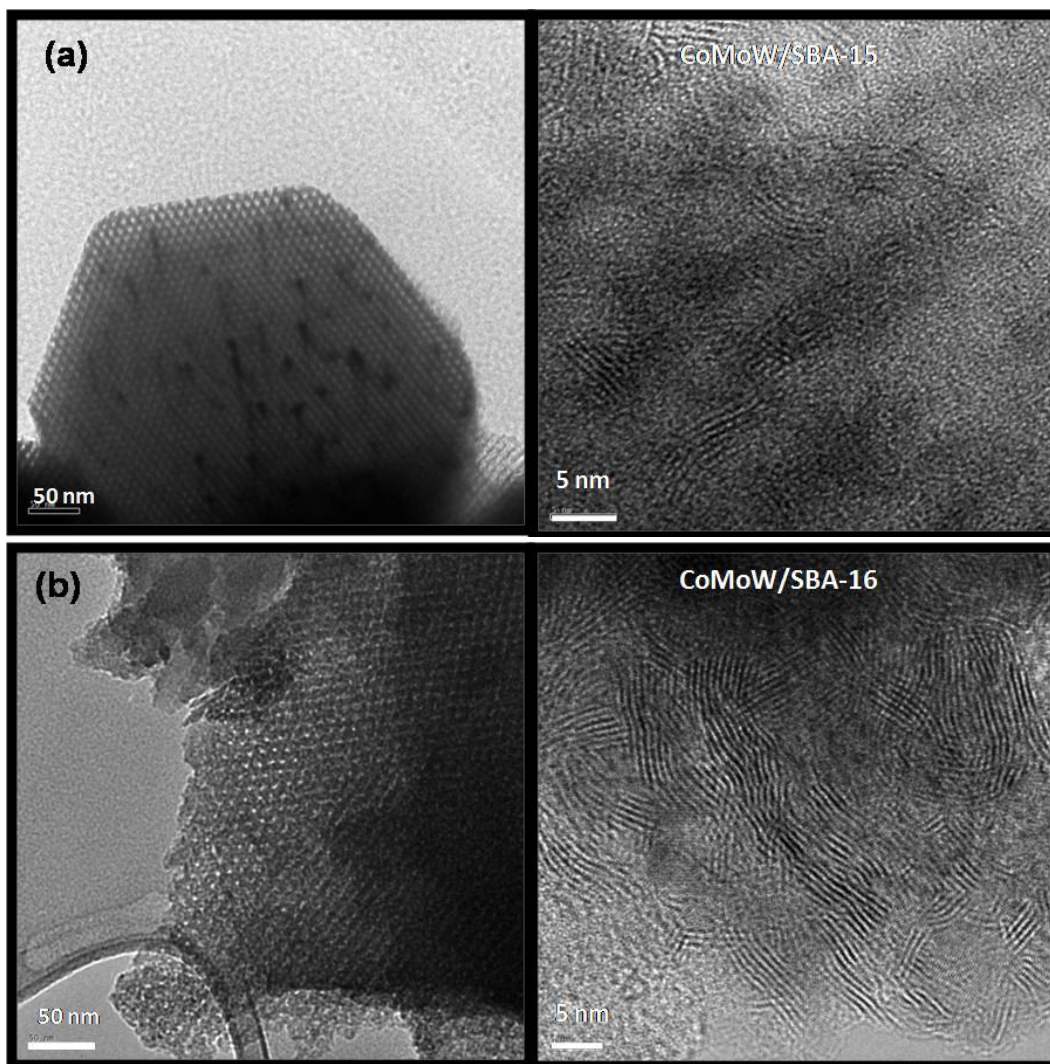


Figura 2. Imágenes de HR-TEM de catalizadores soportados para HDS: a) CoMoW/SBA-15 y b) CoMoW/SBA-16.

REFERENCIAS

- [1] A. Chirinos, M. Labady, J. Brito, C. Urbina de Navarro, M. Delgado, Memorias del XIII Congreso Venezolano de Microscopía y Microanálisis 2008.
- [2] R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz, R. Nava, J. Espino, J.L.G. Fierro, Applied Catalysis B: Environmental 92 (2009) 168-184.
- [3] R. R. Chianelli, G. Berhault, B. Torres, Catalysis Today 147 (2009) 275-286.