



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS.

**Estudio del efecto del titanio como promotor y
como modificador en un catalizador de sulfuro de
rutenio soportado en Oxido de Silicio para la HDS
profunda**

Tesis

Como requisito para obtener el grado de:

Maestría en Ciencia de Materiales.

Presenta:

Ing. Griselda Mendoza Gómez

Asesor:

M.C. Carlos Ornelas Gutiérrez

Co-Asesor:

Dra. Lorena Álvarez Contreras

Agradecimientos.

Se agradece al fondo CONACYT-SENER-Hidrocarburos por el apoyo brindado a través del proyecto 120135, a CONACYT por la beca otorgada para el desarrollo de esta tesis de maestría, al director de CIMAV el Dr. Juan Méndez Nonel por las facilidades otorgadas y permitirme integrarme a esta gran institución CIMAV.

Agradezco a mis directores de tesis la Dra. Lorena Álvarez Contreras por todo su apoyo y guía a través de este trabajo de investigación y al M.C. Carlos Ornelas por todo su apoyo a lo largo del desarrollo de esta tesis, por sus consejos e invaluable amistad brindada a lo largo de estos años, gracias “Carlitos”.

Agradezco a todos los técnicos por el apoyo y disponibilidad otorgados a lo largo de todo este proyecto, al departamento de posgrado por las facilidades en los trámites necesarios de inscripción, beca y conclusión de esta tesis ya a las personas que fungieron como catedráticos y sinodales en mi formación a través de estos dos maravillosos años de preparación.

Dedicatoria.

Contenido

Agradecimientos	i
Dedicatoria	ii
Contenido	iii
Índice de Figuras	vi
Índice de Tablas	ix
Resumen	x
CAPITULO I. Proyecto de Investigación	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Fundamento teórico.....	5
1.2.1. Catálisis.....	9
1.2.2. Catalizadores heterogéneos.....	11
1.3. Antecedentes.....	15
1.4. Justificación.....	20
1.5. Hipótesis.....	20

1.6. Objetivo.....	21
1.6.1. Objetivos Particulares.....	21
CAPITULO II. Materiales y Métodos.....	22
2.1. Estructura Experimental.....	22
2.1.1. Síntesis de catalizadores máxicos del tipo Ti_x-RuS_2	22
2.1.2. Catalizadores de Ru Promovidos con Ti soportados sobre KIT-6. 26	
2.1.3. Catalizadores de Ru soportados sobre KIT-6 modificado con Ti. . 28	
2.2. Nomenclatura.....	31
2.3. Técnicas de Caracterización.....	32
2.3.1. Análisis Termogravimétrigo (TGA) y Térmico diferencial (DSC). ...	32
2.3.2. Difracción de Rayos X (DRX)	34
2.3.3. Espectroscopia Raman.....	35
2.3.4. Caracterización Superficial por Absorción de Nitrógeno.....	36
2.3.5. Microscopia Electrónica.....	37
2.3.6. Medición de Actividad Catalítica.....	38
CAPITULO III. Resultados y Discusión.....	40

3.1. Etapa I. Catalizadores másicos del tipo Ti_x-RuS_2	40
3.1.1. Complejo Precursor Bimetálico.....	40
3.1.2. Catalizador bimetálico del tipo RT	49
3.2. Etapa II y Etapa III. Catalizadores de Ru promovidos con Ti soportados sobre Kit-6 y Catalizadores de Ru soportados sobre Kit-6 modificado con Ti.....	62
3.2.1. Precursores de Ru Promovidos con Ti soportados sobre KIT-6 y KIT-6 modificado con Ti.....	62
3.2.2. Catalizadores de Ru promovidos con Ti soportados sobre KIT-6 y KIT-6 modificado con Ti.....	66
Capitulo IV. Conclusiones y Trabajos Futuros.....	83
4.1. Conclusiones.....	83
4.2. Trabajos Futuros.....	84
Bibliografía.....	85

Índice de Figuras.

FIGURA 1.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE REFINACIÓN DEL PETRÓLEO	6
FIGURA 1.2 TENDENCIA PERIÓDICA DE HDS DE LOS TMS PARA EL DBT	14
FIGURA 1.3 ACTIVIDAD RELATIVA DE CATALIZADORES COMERCIALES EN LOS ÚLTIMOS AÑOS	16
FIGURA 2.1 NOMENCLATURA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS.	31
FIGURA 2.2 RUTA DE HIDRODESULFURACION.	39
FIGURA 3.1 DESCOMPOSICIÓN TERMOGAVIMÉTRICA DE LOS COMPLEJOS PRECURSORES BIMETÁLICOS EN ATMOSFERA DE ARGÓN.	40
FIGURA 3.2 DESCOMPOSICIÓN TERMOGAVIMÉTRICA DE LA RELACIÓN ATÓMICA Ti/RU = 0.4 ($4RTP \rightarrow Ti_{0.4}Ru(NH_4)_9Cl_{12}O_{0.8}$)	41
FIGURA 3.3 ESPECTROGRAMA RAMAN DE COMPLEJOS PRECURSORES BIMETÁLICOS DE RT Y REACTIVOS.....	44
FIGURA 3.4 MICROGRAFÍAS DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO DEL COMPLEJO PRECURSOR BIMETÁLICO 4RTP. A) ELECTRONES SECUNDARIOS, B) ELECTRONES RETRODISPERSADOS.....	46
FIGURA 3.5. DIFRACTOGRAMAS DE COMPLEJOS PRECURSORES BIMETÁLICOS DE DIFERENTES RELACIONES ATÓMICAS Ti/RU.....	47
FIGURA 3.6 MICROGRAFÍA OBTENIDA EN EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO DEL CATALIZADOR 4RTC.....	49
FIGURA 3.7 DIFRACTOGRAMAS DE CATALIZADORES MÁSICOS DE RT PARA TODAS LAS RELACIONES ATÓMICAS DE Ti/RU	51

FIGURA 3.8 ISOTERMAS DE ABSORCIÓN DESORCIÓN DE NITRÓGENO POR EL MÉTODO BET DE LOS CATALIZADORES MÁSICOS.....	52
FIGURA 3.9 ÁREA SUPERFICIAL DE LOS CATALIZADORES MÁSICOS BIMETÁLICOS EN TODAS SUS RELACIONES Ti/RU	54
FIGURA 3.10 MICROGRAFÍA DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRASMISIÓN DEL CATALIZADOR BIMETÁLICO MÁSICO 4RTC	56
FIGURA 3.11 MICROGRAFÍA DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRASMISIÓN DEL CATALIZADOR 4RTC	57
FIGURA 3.12 HISTOGRAMA DE FRECUENCIAS DE LA MICROGRAFÍA DE LA FIGURA 3.11 DEL CATALIZADOR MÁSICOS BIMETÁLICO 4RTC A) TAMAÑO DE CRISTALITA, B) ORIENTACIÓN DE PLANOS.....	57
FIGURA 3.13 MAPEO ELEMENTAL POR ENERGÍA DISPERSIVA DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRASMISIÓN DEL CATALIZADOR MÁSICO BIMETÁLICO 4RTC..	58
FIGURA 3.14 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LAS DIFERENTES RELACIONES DE Ti/RU DE LOS CATALIZADORES MÁSICOS BIMETÁLICOS	59
FIGURA 3.15 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS COMPLEJOS PRECURSORES SOPORTADOS.	63
FIGURA 3.16 DIFRACTOGRAMAS DE PRECURSORES COMPLEJOS SOPORTADOS SOBRE KIT-6 Y KIT-6 MODIFICADO CON Ti.	65
FIGURA 3.17 MICROGRAFÍA DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO DEL CATALIZADOR 20RTC-16K.....	67
FIGURA 3.18 DIFRACTOGRAMAS DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS Y MONOMETÁLICOS SOPORTADOS SOBRE KIT-6 Y KIT-6 MODIFICADO CON Ti	68

FIGURA 3.19 DIFRACTOGRAMA REFINADO POR EL MÉTODO RIETVELD DEL CATALIZADOR 20RTC-16K-10	70
FIGURA 3.20 MICROGRAFÍAS DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRASMISIÓN DEL CATALIZADOR 20RTC-16K-10 A) MORFOLOGÍA DE UNA PARTÍCULA A 0.2 M B) ACERCAMIENTO A UNA MAGNIFICACIÓN DE 50 NM.	71
FIGURA 3.21 MICROGRAFÍAS DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRASMISIÓN DEL CATALIZADOR 20RTC-16K-10 A) MICROGRAFÍA A UNA MAGNIFICACIÓN DE 50 NM DE UNA PARTÍCULA B) ACERCAMIENTO A UNA MAGNIFICACIÓN DE 2 NM.....	72
FIGURA 3.22 MAPEO POR EDS DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRASMISIÓN DEL CATALIZADOR 20RTC-16K-10 A) MICROGRAFÍA DE LA PARTÍCULA MAPEADA A UNA MAGNIFICACIÓN DE 20 NM. B) MAPEO DE OXÍGENO. C) MAPEO DE SILICIO. D) MAPEO DE AZUFRE. E) MAPEO DE TITANIO. F) MAPEO DE RUTENIO.....	73
FIGURA 3.23 ISOTERMA DE ADSORCIÓN DESORCIÓN DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE KIT-6 Y KIT-6 MODIFICADO CON TITANIO.....	75
FIGURA 3.24 ÁREA SUPERFICIAL DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE KIT-6 Y KIT-6 MODIFICADO CON TITANIO.....	76
FIGURA 3.25 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE KIT-6 Y KIT-6 MODIFICADO CON TITANIO	77
FIGURA 3.26 ACTIVIDAD CATALÍTICA ESPECIFICA RESPECTO A LA FASE ACTIVA DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE KIT-6 Y KIT-6 MODIFICADO CON TITANIO	79

Índice de Tablas.

TABLA 1.1 CLASIFICACIÓN DE LAS FRACCIONES DE PETRÓLEO SEGÚN SU DENSIDAD. ...	5
TABLA 1.2 FRACCIONES DE DESTILACIÓN DE PETRÓLEO.....	7
TABLA 2.1 RELACIONES ATÓMICAS Ti/RU.....	23
TABLA 3.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LA DESCOMPOSICIÓN DEL COMPLEJO PRECURSOR 4RTP BAJO ATMOSFERA DE ARGÓN.....	44
TABLA 3.2 RELACIONES ATÓMICAS Ti/RU TEÓRICAS Y REALES CALCULADAS A PARTIR DE EDS.....	47
TABLA 3.3 RELACIONES ATÓMICAS DE TITANIO Y AZUFRE OBTENIDOS POR EDS PARA LOS CATALIZADORES MÁSICOS BIMETÁLICOS	50
TABLA 3.4 TAMAÑO DE BOCA Y FONDO DE PORO DE LOS CATALIZADORES MÁSICOS BIMETÁLICOS DE RUTENIO TITANIO	53
TABLA 3.5 SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES MÁSICOS BIMETÁLICOS	61
TABLA 3.6 SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE KIT-Y KIT-6 MODIFICADO CON TITANIO.....	78

Resumen.

Debido a la gran demanda de hidrocarburos como combustibles fósiles y las rigurosas normas medio ambientales las cuales establecen una concentración máxima de azufre de 10 a 30 ppm en combustibles, los esfuerzos de la comunidad científica y tecnológica se han centrado en el desarrollo de nuevos materiales catalíticos los cuales posean las cualidades de ser altamente activos y a la vez selectivos, tradicionalmente se han empleado catalizadores base molibdeno, sin embargo el reto es cada vez más difícil de lograr, en estudios anteriores varios autores han coincidido en que el sulfuro de rutenio posee cualidades ideales de alta actividad y una buena selectividad, lo que le hace un excelente candidato para cumplir los requerimientos actuales. En este trabajo de investigación se presenta una propuesta de catalizadores de sulfuro de rutenio promovido con diferentes relaciones atómicas de Ti soportado sobre oxido de silicio. Para la caracterización se emplea análisis termogravimétrico (TGA), área superficial (método BET), Difracción de rayos X (RDX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia RAMAN y microscopía electrónica de transmisión (TEM), la actividad catalítica de los catalizadores fue evaluada en un reactor por lotes, tomando la reacción modelo de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT). Los resultados obtenidos permitieron observar catalizadores nanoestructurados con una actividad catalítica superior a los catalizadores comerciales actuales, las cual es atribuida al efecto promocional del titanio.

Palabras clave: Sulfuro de Rutenio, HDS, Promovido, Titanio

CAPITULO I. Proyecto de Investigación.

1.1. Introducción.

El petróleo se conoce desde la prehistoria, los indígenas de la época precolombiana en América conocían y usaban el petróleo, que les servía de impermeabilizante para embarcaciones, durante varios siglos los chinos utilizaron el gas del petróleo para la cocción de alimentos. Sin embargo, antes de la segunda mitad del siglo XVIII las aplicaciones que se le daban al petróleo eran muy pocas principalmente como sustituto del aceite de ballena para su empleo en la iluminación. No fue sino hasta 1895, con la aparición de los primeros automóviles, que se empleó la gasolina, ese nuevo combustible que en los años posteriores se consumiría en grandes cantidades[1].

Conociendo una nueva fuente de energía para la humanidad su demanda fue cada vez más grande, la búsqueda del “oro negro” comenzó con la extracción de los primeros yacimientos de petróleo los cuales se encontraban a una profundidad no mayor a los 21 metros en yacimientos principalmente de crudo ligero que se componen de kerosina y gasolinas compuestos que se caracterizan por la presencia de pocas resinas y bajas concentraciones de elementos contaminantes como el azufre, nitrógeno y oxígeno.

La búsqueda de aplicaciones para los hidrocarburos no se hizo esperar declarándolo desde hace décadas como la fuente principal de materias primas para la industria química y fuente principal de energéticos a nivel mundial.

El consumo mundial de petróleo al cierre de 2012 fue de 89,774 mbd con un crecimiento de 1.0% respecto a 2011. Los países de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) representaron 50.2% de dicho consumo, mientras el restante 49.8% correspondió a los no miembros. Algunos de los países que presentaron más consumo en volumen fueron China, la cual presentó un aumento de consumo de 9,750 mbd así mismo, su demanda ha ido en aumento en 6.6% en los últimos 10 años y se pronostica que seguirá aumentando hasta llegar a la cifra de 11,959 mbd, seguido de Japón con 4,465 mbd que presentó este aumento debido a los fenómenos naturales que azotaron la región en el año del 2011 requiriendo el petróleo como combustible de remplazo para la producción de electricidad de India con 3,488 mbd, siendo Estados Unidos de América el mayor consumidor mundial de petróleo con 18,555 mbd durante el mismo año[2].

El mayor consumo de productos petrolíferos está destinado a la producción de combustibles para el transporte, es decir, la producción de gasolinas, las cuales son requeridas con mayor demanda en los países ya mencionados, los procesos de refinerías han cambiado a lo largo del tiempo debido a diversos factores, por mencionar algunos, como lo son la demanda, la situación económica mundial y las legislaciones ambientales y gubernamentales. Estas últimas han cambiado constantemente siendo cada

vez más rigurosas como consecuencia de estudios relacionados con la quema de combustibles fósiles y sus repercusiones hacia el medio ambiente.

Debido a la gran demanda de combustible las refinerías se han visto obligadas a procesar crudo extraído de niveles más profundos, el cual trae como consecuencia un producto con una mayor cantidad de contaminantes, es decir, la presencia de átomos diferentes al carbono y al hidrogeno en las estructuras atómicas de los compuestos del crudo, principalmente azufre y nitrógeno; estos compuestos son los causantes de problemas ambientales como: contaminación del aire por la emisión de NO_x y SO_x , la corrosión de los materiales como aceros y concretos por causa de lluvia acida, envenenamiento de los catalizadores e incluso destrucción de la capa de ozono[3]. En la actualidad la legislación ambiental regula el máximo permitido de concentración de azufre en los combustibles, de las normas vigentes la normatividad europea es una de las más exigentes con un contenido permitido menor a 10 ppm de azufre en sus combustibles[4], mientras que la normatividad mexicana esta permite una concentración de azufre máxima entre 30 y 80 ppm[5].

Debido a las fuertes regulaciones en el contenido de azufre surge la necesidad de crear nuevos materiales catalíticos que muestren un comportamiento más activo y selectivo, capaces de cumplir las legislaciones actuales y futuras, este esfuerzo se ha dado en los hidrotratamientos (HDT).

El hidrotratamiento (HDT) es una de las técnicas de gran alcance para la reformación del petróleo, la cual consiste en un proceso catalítico que utiliza hidrogeno a altas temperaturas y altas presiones con la ayuda de un

catalizador para eliminar contaminantes como son metales, azufre, nitrógeno y oxígeno y así saturar los compuestos aromáticos y olefinicos[6]. Los hidrotratamientos catalíticos representan el 10% del mercado global de catalizadores, lo que hace esta rama una de las más importantes a nivel mundial[7]. Dentro de la rama de los HDT se encuentra la Hidrodesulfuración (HDS) la cual se encarga de la remoción de azufre en las fracciones de crudo, los catalizadores para HDS a lo largo de la historia han ido evolucionando, usando tradicionalmente catalizadores de sulfuros de metales de transición, comenzando por un catalizador base molibdeno soportado sobre alúmina y posteriormente surgiendo catalizadores bimetálicos, trimetálicos y de última generación catalizadores másicos llamados NEBULA, los cuales llegan a tener un alto costo y no logran la remoción exhaustiva de los heteroátomos[8].

Debido a lo anterior la comunidad científica ha realizado numerosos esfuerzos mediante diversos estudios con el fin de obtener catalizadores optimizados, de acuerdo a la literatura varios autores han coincidido que el sulfuro de rutenio es un material que presenta alta actividad catalítica [7], [9]–[11] muy por encima a los otros sulfuros de metales de transición haciéndolo un candidato ideal para los requerimientos de las legislaciones actuales y futuras, sin embargo el comportamiento errático de este catalizador en estudios posteriores al intentar superar la actividad catalítica del catalizador industrial y su alto costo ha dejado este catalizador de lado por un tiempo.

C. Ornelas et. al [2] propone un nuevo complejo precursor monometalico de rutenio asi como una metodología detallada de la síntesis del

mismo, para el presente trabajo de investigación se propone una modificación a la síntesis anteriormente reportada por C. Ornelas et. al [8] con el fin de obtener un catalizador de rutenio promovido con titanio soportado sobre oxido de silicio, buscando una alta actividad catalítica y buena dispersión de sitios activos.

1.2. Fundamento teórico.

El petróleo es considerado por muchos el “oro negro” de la humanidad, nombre que se deriva del hecho de que es la fuente principal de energía y materia prima de muchas ramas de la industria, sin embargo el petróleo crudo no puede ser extraído y empleado de inmediato debido a que en la extracción del mismo se obtiene una mezcla de diversos compuestos que deben ser separados para aumentar su valor agregado.

Comúnmente el petróleo se clasifica según su densidad, la cual es asociada al número de carbonos presentes en los hidrocarburos, en la Tabla 1.1 se muestra dicha clasificación.

Tabla 1.1 Clasificación de las fracciones de petróleo según su densidad.[12]

Aceite crudo	Densidad (g/ cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

El petróleo crudo es una combinación de miles de compuestos químicos los cuales tienen diferentes propiedades, el punto de ebullición es muy empleado en la primera etapa de refinación para separar las diferentes fracciones en el petróleo [12], posteriormente mediante el proceso de refinación, las diferentes fracciones son separadas y purificadas lo cual se presenta de manera resumida en la Figura 1.1

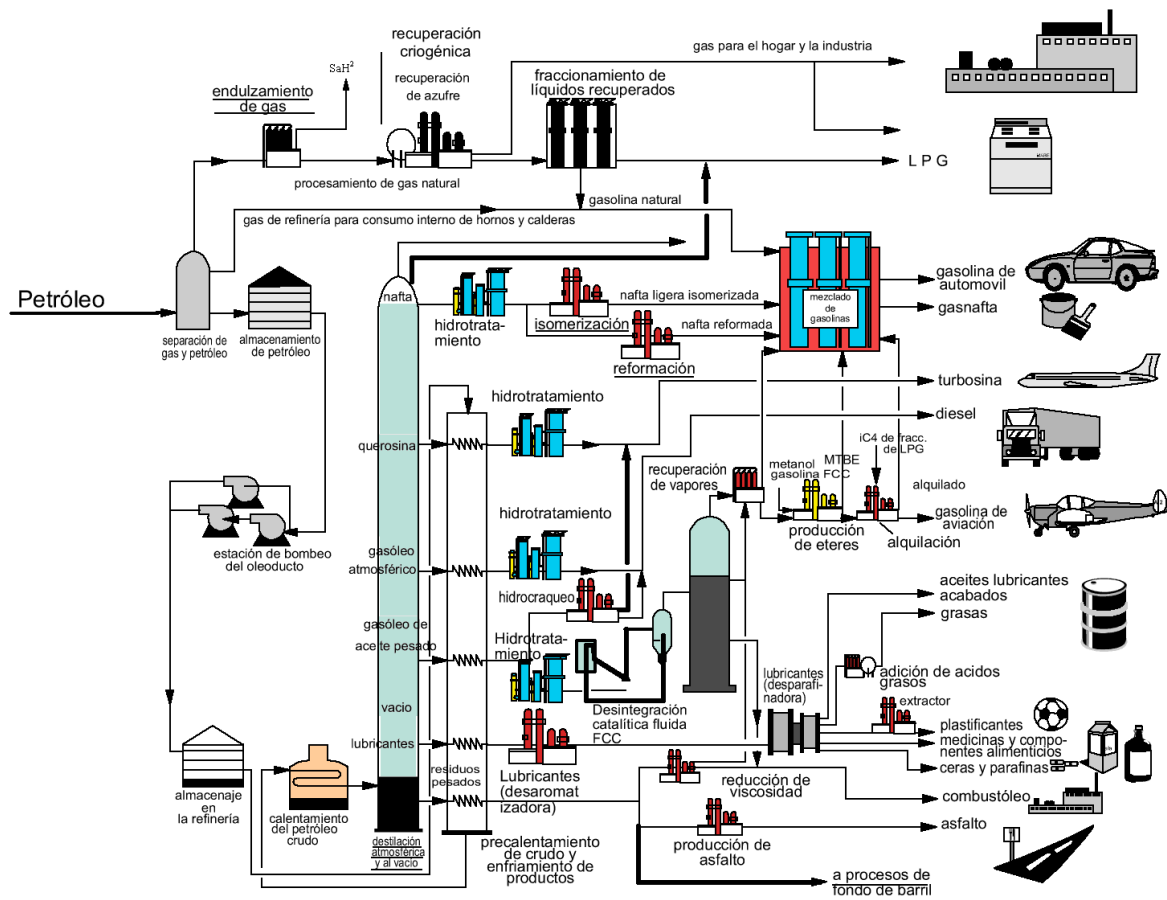


Figura 1.1 Diagrama de Flujo de refinación del Petróleo [12]

Los procesos físicos y químicos que se emplean durante la refinación son numerosos, donde el objetivo es obtener principalmente productos de alto valor agregado, todos comienzan en la primera etapa de destilación

fraccionada donde una torre de destilación a presión atmosférica permite la separación de las fracciones pesadas y las fracciones ligeras, estas últimas se caracterizan por una concentración muy baja de contaminantes, en este proceso se separa la nafta, el keroseno y el gasóleo, las temperaturas de separación se muestran en la Tabla 1.2. Los residuos de la destilación del petróleo crudo se someten a un nuevo proceso con el fin de recuperar lo más posible productos de alto valor agregado, estos procesos son destilación al alto vacío y craqueo catalítico.

Tabla 1.2 Fracciones de destilación de Petróleo[13].

Producto	Intervalo aproximado de ebullición	Fracción de Petróleo
Gasolina natural	0-82 °C	
Gasolina	27-193 °C	
Naftas	82-232 °C	
Gasavión	82-232 °C	Destilados ligeros
Keroseno	177-288 °C	
Aceites de calefacción ligeros	204-316 °C	
Aceites combustibles	249-399 °C	Destilados Intermedios
Aceites Diesel	193-343 °C	
Aceite combustible Pesado	288-427 °C	
Aceites lubricantes	316-538 °C	Destilados Pesados
Parafinas	Más de 330 °C	
Aceites lubricantes	Más de 430 °C	Colas de Destilación
Asfalto	Más de 430 °C	
Residuo (coque de petróleo)	Más de 430 °C	

Posteriormente al proceso de destilación las corrientes líquidas de mayor valor agregado son sometidas a los hidrotratamientos (HDT) con el fin de purificarlas (Figura 1.1), este proceso es de vital importancia en la refinería, la alta concentración de metales y heteroátomos presentes en los crudos pesados y en residuales del petróleo se refleja en una rápida desactivación de los

catalizadores empleados en las diferentes etapas de HDT y en procesos posteriores, por lo cual es importante que estas cargas sean desmetalizadas y purificadas en una primera etapa de su tratamiento maximizando la remoción de otros contaminantes en etapas posteriores.

El HDT agrupa numerosos procesos catalíticos con base en el hidrogeno, una de las principales reacciones en este proceso son conocidas como hidropurificación, donde el objetivo principal es remover los heteroátomos presentes en el petróleo [7], Desde la década de los 70 's se tienen reportes del hidrotratamiento de residuales del petróleo, donde se establecía como propósito principal la recuperación de fracciones destilables valiosas con baja concentración de heteroátomos[14]. Entre los procesos de HDT se encuentran los siguientes:

- Hidroconversión. Es el rompimiento de las cadenas de hidrocarburos en cadenas más cortas y con alto porcentaje de hidrogeno y carbono.
- Hidropurificación. En este tratamiento se realizan las reacciones en la cual se eliminan los heteroátomos como azufre y nitrógeno[15].

La hidrodesulfuración (HDS) es uno de los procesos más importantes en los procesos de hidropurificación el cual es usado para remover el azufre de los compuestos azufrados del petróleo, este proceso se lleva a cabo en presencia de hidrogeno y un catalizador adecuado que permita el rompimiento de los

enlaces de C-S para de esta manera obtener compuestos hidrogenados y H_2S . Las moléculas azufradas de mayor interés son los derivados del tiofeno presentes en el diésel y la gasolina, entre ellos los dibenzotiofenos (DBT) y sus derivados, los cuales están formados por un heterociclo de cinco carbonos fusionado con anillos bencénicos a cada lado del heterociclo (donde el heteroátomo es de azufre); estos compuestos son de gran interés debido al gran impedimento estérico que presnetan, el mayor obstáculo para la producción de combustibles bajos en azufre es la desulfuración de estos compuestos y sus derivados. Los compuestos que ofrecen mayor resistencia a la remoción de azufre son las moléculas aromáticas con grupos metilo en las posiciones 4 y 4,6, principalmente el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) [16], a estos compuestos se conocen como compuestos refractarios, para los cuales se han implementado técnicas mejoradas de desulfuración conocidas como HDS profunda, diseñada para compuestos azufrados con alto peso molecular, la cual generalmente se da a condiciones más drásticas de presión y temperatura.

Los procesos de HDT son llevados a cabo mediante el uso de catalizadores, por lo que van de la mano con la catálisis, para tener un marco de referencia más amplio se procede a la definición de estos dos temas.

1.2.1. Catálisis.

Actualmente se conoce que numerosas reacciones son posibles, algunas de las cuales necesitan demasiado tiempo para llevarse a cabo en condiciones naturales, al ser estas reacciones cruciales para el desarrollo

tecnológico de la humanidad, es necesario el empleo de sustancias que puedan acelerarlas y que se lleven a cabo en un menor tiempo.

La catálisis es el proceso en el cual generalmente se aumenta la velocidad de una reacción química mediante el uso de catalizadores, los catalizadores son sustancias químicas encargadas de acelerar o retardar una reacción (según sea el uso deseado del catalizador) sin participar como reactivos ni ser considerados como productos de la reacción; los catalizadores se clasifican en dos diferentes tipos:

- Positivos o promotores. Este tipo de catalizadores se encargan de disminuir la energía de activación, energía mínima necesaria para llevar a cabo una reacción, es decir, este tipo de catalizadores acelera el tiempo en el que se lleva a cabo una reacción químicamente posible.
- Negativos o inhibidores. Este tipo de catalizadores trabajan en sentido opuesto a los catalizadores positivos, son los encargados de disminuir la velocidad a la que se lleva a cabo una reacción.

Un catalizador debe ser solo un intermediario en la reacción, es decir, que no debe estar presente como producto ni como reactivo en una reacción global, debe ser lo suficientemente afín para atraer compuestos selectivamente pero debe tener la capacidad de no dejarlos anclados o altamente retenidos, no debe alterar la posición de equilibrio químico y debe ser efectivo en pequeñas cantidades. Los catalizadores pueden clasificarse según la naturaleza del estado de agregación en la que se encuentren dentro de la reacción en:

- Homogéneos. Los catalizadores se encuentran en la misma fase que los reactivos y los productos.
- Heterogéneos. Los catalizadores se encuentran en fases diferente con respecto a los productos y/o reactivos[17].

1.2.2. Catalizadores heterogéneos.

Debido a la las ventajas que los catalizadores heterogéneos presentan, como lo son la fácil separación de los productos con el catalizador y la posible reformación de los mismos, este tipo de catalizadores son empleados en los procesos de HDT.

Los catalizadores heterogéneos están conformados por varios componentes que ayudan a darle mejores propiedades físicas y mejorar costos, algunos de los componentes más importantes son:

- ✓ Fase Activa o agente activo. Es la fase que se encarga de la actividad catalítica, reduce la energía de activación y por consecuencia acelera la reacción química, algunos ejemplos de los agentes catalíticos son: conductores y semiconductores metálicos así como también aislantes.
- ✓ Soporte. Matriz sobre la cual se deposita la fase activa y mejora las propiedades físicas, mecánicas y catalíticas, puede estar en estado amorfo o cristalino, también es de interés la porosidad que este tenga debido a que si una reacción requiere de varios sitios activos es necesario que este material cuente con alta área superficial.

- ✓ Promotor. Es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objeto de mejorar las propiedades catalíticas. Son pocos o nada activas por sí solas, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación. El promotor por lo general presenta diferentes tipos de efectos en el catalizador, los cuales son efectos físicos, y/o efectos químicos o electrónicos. Los efectos físicos mantienen la integridad física del soporte y/o del agente catalítico, mientras que los efectos químicos aumentan la actividad intrínseca del agente catalítico y también son usados como inhibidores de reacciones químicas laterales no deseadas.

1.2.2.1. *Catalizadores para HDS.*

Los catalizadores para hidrotratamiento, que comenzaron a utilizarse hace más de 60 años, están constituidos generalmente por sulfuros de metales de transición; debido a su resistencia al envenenamiento, son los más utilizados para la remoción de heteroátomos en presencia de grandes cantidades de hidrogeno[18].

Un gran desafío se ha presentado para los catalizadores de HDS al crecer en gran manera la demanda de los hidrocarburos para su uso principalmente como combustible aunado a la extracción de productos que contienen una mayor concentración de compuestos indeseables denominados

contaminantes los cuales se presentan en forma de heteroátomos de azufre, nitrógeno y oxígeno dentro de las cadenas de carbono e hidrógeno.

El proceso de hidrodesulfuración (HDS) se ha continuado empleado durante los últimos años, sin embargo los catalizadores se sulfuros de metales de transición actuales incorporan el uso de promotores y soporte con más alto desarrollo [9][11][10][19], la actividad de dichos catalizadores dependen de varios factores primordiales;

- ✓ Método de síntesis [20]
- ✓ Método de activación [21]
- ✓ Composición [22]
- ✓ Soporte [23]
- ✓ Promotores usados [24]

Estudios previos sobre la actividad de sulfuros de metales de transición (TMS) en la hidrodesulfuración realizados con la reacción modelo del dibenzotiofeno revelaron que la actividad de HDS de sulfuros de las segunda y tercera filas en la tabla periódica es mayor que la de los sulfuros de la primera fila. Un máximo en la actividad se encontró para sulfuros de Ru y Os en la segunda y tercera fila, respectivamente[11] esta correlación es típicamente representada por el “volcanso de TMS” que se muestra en la Figura 1.2 donde es evidente que el TMS más activo es el sulfuro de rutenio, superior al tradicionalmente usado cobalto para HDS.

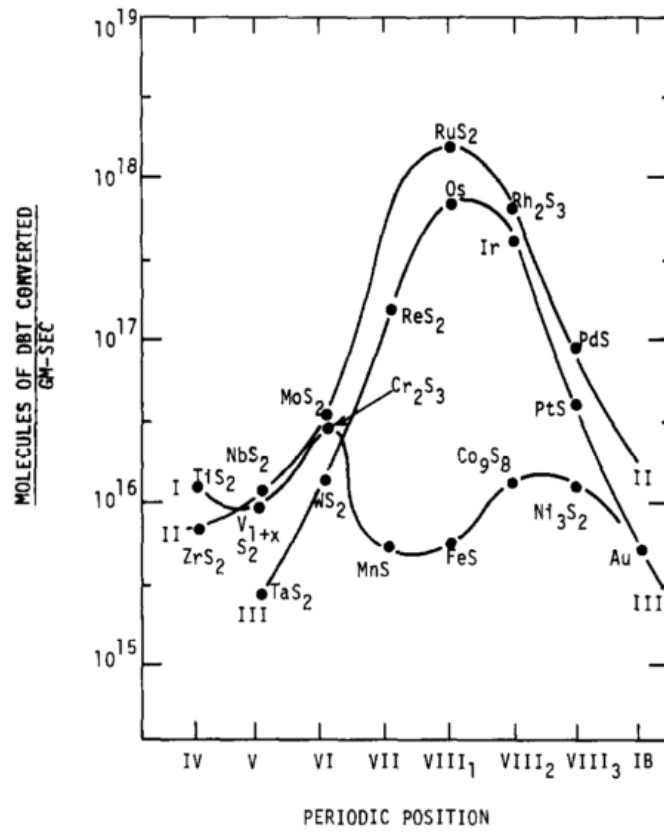


Figura 1.2 Tendencia periódica de HDS de los TMS para el DBT [11]

1.3. Antecedentes.

El proceso de hidrodesulfuración se lleva a cabo con metales de transición sulfurados [12] en 1981 Pecoraro et. al estudio y reporto el comportamiento de los SMT[11], como resultado una curva tipo vulcano sobre el comportamiento catalítico en la HDS del DBT fue construida (Figura 1.2), la cual muestra el comportamiento catalítico de los materiales estudiados, encontrando una correlación entre la periodicidad de los elementos.

Los catalizadores más usados a finales del siglo pasado fueron de sulfuro de cobalto y molibdeno soportados en alúmina, conocidos como CoMo/Alúmina, a lo largo de la historia los catalizadores han evolucionado con forme a las exigencias de la industria y las impuestas por las regulaciones ambientales, en la Figura 1.3 se muestra un resumen de la evolución de los catalizadores empleados en la reacción de HDS, dicha evolución parte de catalizadores tradicionales de CoMo/Alúmina; en la década de los 90's aparecen una nueva generación de catalizadores comerciales soportados llamados STARS por sus siglas en inglés (sitios de reacción súper activos del tipo II) los cuales siguen siendo catalizadores de CoMo/Alúmina y NiMo/Alúmina, pero sintetizados con un nuevo método de sinéresis y el uso de un nuevo soporte base alúmina con una técnica de incorporación de fase activa especial que permite una dispersión de sitios activos muy alta y uniforme, años más tarde un catalizador másico comercial llamado NEBULA logro un avance en la evolución de la HDS del DBT, este catalizador el llamado así por sus siglas en inglés (nueva actividad másica) el cual está basado en Ni, Mo y W y

permite obtener productos con bajo contenido de azufre sin sacrificar el octanaje.[25]

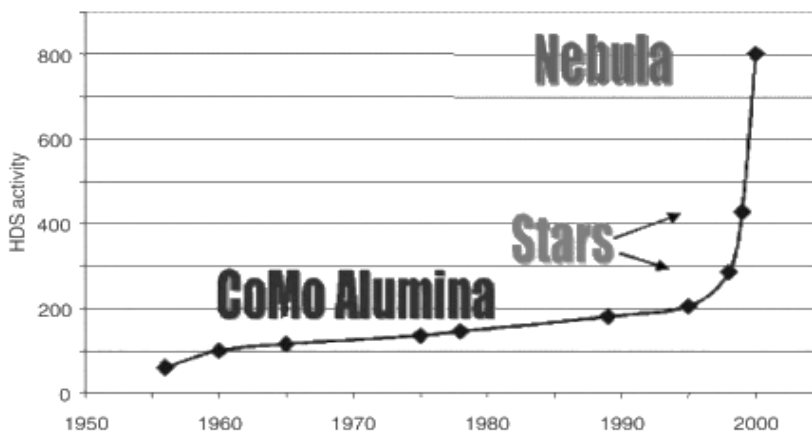


Figura 1.3 Actividad relativa de catalizadores comerciales en los últimos años [25]

El desarrollo de estudios en las propiedades de los sulfuros de metales de transición se ha centrado en metales que proporcionen alta actividad catalítica, donde el sulfuro de rutenio es un excelente candidato, según estudios previos [11]. El rutenio ha sido estudiado en el pasado desde diferentes enfoques los cuales son: como fase activa de un catalizador ya sea soportado o másico y como promotor en ambos casos se reportan comportamientos erráticos sin lograr superar la actividad catalítica del catalizador industrial.

El sulfuro de rutenio másico poco se ha investigado; Pecoraro y Chianelli en 1981 sintetizaron un catalizador másico a partir de $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ y activaron en una atmosfera de H_2S , posteriormente este comportamiento fue corroborado por Raje et al. [9][26] quienes sintetizaron catalizadores de la segunda familia de la tabla periódica partiendo de una reacción con cloruros de metal y sulfuro

de litio en solución de acetato de etilo, en ambos casos los autores encontraron la misma tendencia en condiciones de prueba con corriente real.

Debido a que los catalizadores soportados son más atractivos para la industria por las propiedades que el soporte les brinda como; estabilidad térmica y mecánica por mencionar algunas, su estudio se ha desarrollado con más profundidad, numerosas investigaciones se han hecho con diferentes soportes [27-28] y métodos de activación [29] con el fin de obtener catalizadores con una mayor actividad catalítica.

Chenglin Sun et al.[30] probaron el comportamiento de un catalizador de sulfuro de rutenio sintetizado a partir de una solución precursora de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ y soportado sobre diferentes tipos de zeolitas con diferentes relaciones de Si/Al encontrando que la concentración de aluminio tiene un efecto sobre el catalizador ya que su comportamiento es más activo con una concentración menor de este compuesto,

Romero Pérez et al.[31] sintetizaron catalizadores de sulfuro de rutenio soportado a base de una montmorillonita Al, con diferentes concentraciones de Al, encontrando resultados que corroboran el trabajo de Chenglin Sun, con bajas concentraciones de Al presente en el soporte logran obtener una buena dispersión de la fase activa la cual se encuentra como material nanoestructurado de alrededor de 10 nm y una alta actividad catalítica.

Castillo Villalón et al.[32] realizaron un estudio con el fin de determinar el efecto de la acidez sobre la superficie del soporte de un catalizador de sulfuro

de rutenio, encontrando que la alcalinidad presenta un efecto sobre la actividad de el catalizador.

También se han llevado a cabo estudios de catalizadores de sulfuro de rutenio promovidos, utilizando como promotores metales como paladio, titanio, níquel y cobalto los cuales también han sido soportados [33][34] obteniendo resultados poco claros del comportamiento de estos metales pues en algunas ocasiones estos presentan una disminución de la actividad.

Infantes Molina et. al [35] estudiaron el comportamiento que presenta el sulfuro de rutenio promovido con Ir y Pt soportado sobre SBA entre HDS y HDN haciendo la reacción modelo con DBT y quinolina presentando una alta conversión en ambos casos concluyendo que tanto HDS como HDN se llevan a cabo en diferentes sitios de reacción.

Romero Pérez et al. [36] estudiaron el comportamiento catalítico que presenta el sulfuro de rutenio soportado sobre SBA-15 puro y con dos modificaciones de Aluminio y zirconio a diferentes temperaturas de sulfuración, en base a los resultados encontraron que la mejor actividad de obtuvo con la temperatura de 500°C debido a que se formó una mayor cantidad de sulfuro de rutenio con la estructura tipo pirita.

Castillo Villalón et al. [37] confirmaron lo establecido por Romero Pérez et. al realizando un estudio del sulfuro de rutenio soportado sobre oxido de titanio, el cual concluye que la fase tipo pirita del sulfuro de rutenio no es modificada por las diferentes temperaturas de activación.

Mimoun Aouine et al. [38] realizaron un estudio de caracterización por microscopía electrónica de transmisión en el cual se observa la morfología de las nanopartículas del sulfuro de rutenio con estructura tipo pirita, su morfología se observa en forma de láminas las cuales son altamente activas para HDS.

C. Ornelas et al. [8] proponen la síntesis de un nuevo complejo precursor altamente acomplejado de rutenio másico el cual al ser activado posee una alta área superficial muy por encima de las áreas típicamente reportadas para los materiales másicos, el catalizador posee una actividad catalítica muy elevada, posteriormente realiza un estudio en el cual propone diferentes metales como promotor[39] obteniendo resultados muy prometedores para el titanio.

Un promotor que ha tomado interés en este trabajo ha sido el titanio debido a las propiedades ya conocidas en catalizadores CoMo y NiMo [40] y a su comportamiento como soporte [37] en diferentes catalizadores, con el fin de llevar a cabo un estudio más a profundidad de este metal como promotor sobre un catalizador de sulfuro de rutenio se presenta este trabajo.

1.4. Justificación.

Debido a la fuerte demanda que existe en la actualidad de combustibles fósiles y la que se espera en un futuro es de suma importancia el desarrollo de materiales catalíticos de alta eficiencia que reduzca a sus mínimas concentraciones la presencia de heteroátomos perjudiciales para el medio ambiente y la humanidad.

Así mismo el desarrollo de nuevos materiales catalíticos altamente activos y selectivos es de suma importancia, con el fin de satisfacer la demanda el presente trabajo de investigación se centra en el desarrollo de un catalizador bimetálico súper activo para HDS profunda.

1.5. Hipótesis.

El Sulfuro de rutenio con titanio poseerá una buena actividad catalítica, debido a que el titanio actuará como un agente promotor y a su vez como un modificador de superficie sobre el soporte, generando un catalizador altamente activo para la HDS profunda.

1.6. Objetivo.

Obtener un catalizador de sulfuro de rutenio promovido con titanio, el cual muestre una alta dispersión de la fase activa sobre el soporte de óxido de silicio y posea una alta cantidad de sitios activos disponibles para la HDS profunda.

1.6.1. Objetivos Particulares.

- ✓ Sintetizar y estudiar el efecto del titanio sobre el sulfuro de rutenio másico.
- ✓ Implementar un método apropiado de dispersión de la fase activa en el soporte, evaluando los métodos tradicionales para soportar.
- ✓ Dopar el soporte con titanio y evaluar el efecto sobre la fase activa.
- ✓ Evaluar la actividad catalítica en reacciones de HDS de DBT sobre reactores tipo Batch.

CAPITULO II. Materiales y Métodos.

Debido a que la caracterización empelada cambia a lo largo de las diferentes etapas experimentales a continuación se planteara la estructura experimental del presente trabajo de investigación, así como también la metodología y condiciones a las cuales se llevaron a cabo todas las pruebas.

2.1. Estructura Experimental.

Con el fin de estudiar de una mejor manera los diferentes efectos que el titanio tiene sobre los catalizadores se sulfuro de rutenio el presente trabajo de investigación de dividió en tres diferentes etapas:

- I. Síntesis de catalizadores máxicos del tipo Ti_x-RuS_2
- II. Catalizadores de Ru promovidos con Ti soportados sobre Kit-6
- III. Catalizadores de Ru soportados sobre Kit-6 modificado con Ti.

2.1.1. Síntesis de catalizadores máxicos del tipo Ti_x-RuS_2

2.1.1.1. Síntesis del Complejo Precursor Bimetálico.

Los catalizadores son sintetizados partiendo de un precursor, el precursor se sintetizo partiendo de una modificación al método de síntesis del complejo monometalico (Ru) previamente reportado por C. Ornelas y colaboradores [8] con el fin de lograr la incorporación del Titanio en la estructura. Modificando el método de síntesis se obtiene la formación de un

precursor de Rutenio-Titanio (RT) complejo, el cual al ser activado adecuadamente permitirá la síntesis de un catalizador altamente activo de RT.

Para lograr un precursor complejo del tipo RT se reaccionó Cloruro de Rutenio Hidratado, Cloruro de Titanio y Cloruro de Amonio por medio del método de Co-Síntesis de acuerdo a la Ecuación 2.1.



La síntesis del precursor complejo del tipo RT se llevó a cabo partiendo de tres soluciones precursoras; cloruro de rutenio disuelto en acetona, cloruro de amonio (1:6 molar) disuelto en de acetona y agua y por ultimo cloruro de titanio (con relación variable); la relación Ti/Ru empleada se muestra en la Tabla 2.1

Tabla 2.1 Relaciones atómicas Ti/Ru

Relación Ti/Ru	Nomenclatura
0.2	2
0.4	4
0.8	8
1.0	10
1.5	15
2.0	20

Manteniendo en agitación constante la solución de cloruro de rutenio (800rpm), es adicionado el Cloruro de Titanio de acuerdo a las relaciones mostradas en la Tabla 2.1, la adición se hace en una atmosfera inerte (Ar) en una cámara de guantes para evitar la degradación del Cloruro de Titanio; un vez adicionado el

cloruro de titanio se deja en agitación aproximadamente 5 min hasta la estabilización de la solución. La solución es extraída de la cámara de guantes y se le adiciona la solución de Cloruro de Amonio por goteo manteniendo la solución en agitación constante (800rpm) por un tiempo de 30 minutos, posteriormente se adiciona Acetona para favorecer la formación y crecimiento del complejo de rutenio y titanio.

De acuerdo al trabajo previo de C. Ornelas [8], al sintetizar el precursor complejo monometálico de Ru en solución, la acetona actúa como un agente precipitante que secuestra el agua en forma controlada con el fin de que la concentración de reactivos no disminuya a consecuencia de la precipitación del cloruro de amonio que se llevaría a cabo si este proceso se efectuara con rapidez proveyendo reactivos para la formación del precursor y al mismo tiempo bajando la concentración de agua para permitir la formación y cristalización del producto

Una vez formado el complejo precursor, la solución se mantiene en agitación por 30 minutos y después se deja reposar para favorecer una mayor cristalización, posteriormente es recuperado a través de separación y filtración.

2.1.1.2. Activación del Precursor Complejo del Tipo RT.

El precursor (complejo bimetálico RT) es activado buscando optimizar la cantidad de sitios activos: los cuales dependen en alto grado de las propiedades superficiales que presente el catalizador, se busca optimizar

tamaño de poro y el área superficial expuesta mediante el control de las condiciones de descomposición y/o activación del catalizador.

La activación se lleva a cabo mediante una descomposición controlada en un horno tubular a 400°C durante 2 Hr, tiempo en el cual se lleva a cabo una pirolisis y sulfuración del material, desprendiéndose la materia volátil en forma de compuestos clorados y nitrogenados derivados del complejo precursor este proceso se lleva en una atmosfera altamente reductiva de H₂S (40mL/cm³).

2.1.1.3. Evaluación Catalítica para HDS.

Los catalizadores obtenidos son evaluados en un reactor por lotes marca Parr 4560 de 1Lt. con controlador proporcional, integral y derivado (PID): donde una solución al 5% de Dibenzotiofeno (DBT) en una solución de decahidronaftaleno Cis y Trans es usada como reacción modelo para la Hidrodesulfuración (HDS). La reacción es llevada a cabo a temperatura de 350 °C, 490 psi de H₂ y agitación de 600rpm.

Con el fin de seguir la conversión con respecto al tiempo, la reacción es seguida muestreando cada 30 min, las muestras tomadas son analizadas con el fin de obtener el comportamiento de la reacción, para la cual se emplea cromatografía de gases en un cromatógrafo de gases marca Perkin-Elmer modelo AutoSystem XL con una columna polar empacada OV-17 al 3% sobre Chromosorb 80/100 en acero inoxidable, con una longitud de 9 pies y 1/8 de pulgada de diámetro; los diferentes compuestos fueron detectados con un

detector de ionización de flama (FID). Después de reacción el catalizador es lavado y almacenado en atmosfera inerte para su caracterización.

2.1.2. Catalizadores de Ru Promovidos con Ti soportados sobre KIT-6.

En la sección anterior se explicó detalladamente la metodología de síntesis de los materiales máxicos con diferentes relaciones atómicas Ti/Ru de los cuales a los resultados obtenidos, dos relaciones Ti/Ru son seleccionadas para ser soportadas y evaluadas en la HDS del DBT. Una vez seleccionadas las dos relaciones atómicas de Ti/Ru en esta etapa se estudia el comportamiento del precursor complejo del tipo RT soportado sobre un material mesoporoso de óxido de silicio (KIT-6).

La síntesis del precursor complejo del tipo RT se realiza según la sección 2.1.1.1 del Capítulo II; para la formación del precursor bimetálico soportado (precursor complejo del tipo RT + KIT-6) se utiliza el método de incorporación por humedad insipiente, en el cual se disuelve el complejo precursor RT en una solución de agua- etanol (1:2 Vol), la fase activa es incorporada al soporte mediante el uso de una sonda ultrasónica Fisher Scientific de 120Wt y 20Hz con una amplitud del 85% durante un tiempo de 5 min. Posterior a la incorporación con la sonda de ultrasonido, el material es secado a temperatura ambiente con el fin de eliminar la humedad remanente.

La activación y evaluación catalítica para estos materiales se realizó con la misma metodología y condiciones antes expuestas en la sección 2.1.1.2 y 2.1.1.3 del Capítulo II respectivamente.

2.1.2.1. Síntesis del Material de Oxido de Silicio KIT-6.

El Kit-6 se sintetizo basado en el método reportado por K. Soni et. al.[41] a partir de una solución de 6 g de Poly (ethylene glycol)–block poly (propylene glycol)–block poly (ethylene glycol) (Pluronic 123) en 217 g de agua y 11.8 g de ácido clorhídrico (37%) concentrado, se puso en agitación constante para disolverse perfectamente a 35°C. Una vez disuelto se agregó 6g de Butanol y se agitó durante una hora a 35°C. Posteriormente se agregó gota a gota 12.9g de TEOS (Tetraetil Ortosilicato 98%) a 35°C. Esta mezcla es agitada durante 24 hrs a 35°C, es de suma importancia que la temperatura no presente variaciones, debió a que una pequeña variación de la misma tiene repercusiones directas con la distribución del tamaño de poro y el área superficial del material. Esta solución es colocada en un recipiente de teflón y en una autoclave de acero, para mantener una presión constante, se coloca la autoclave en una estufa a una temperatura constante de 120°C por 24 hrs.

El producto solido obtenido después del tratamiento hidrotérmico es filtrado y secado a 100°C durante 12 hrs. Una vez secado el material se lava con una solución de HCl/Etanol con una relación de 0.01465 molar por 15 min en un recipiente con tapa y en agitación constante, una vez terminado el lavado es recuperado por filtración. Posteriormente pasa a un proceso de calcinación

con el fin de eliminar la materia orgánica presente en una mufla a 550°C durante 2 hrs.

Después de terminado el proceso de calcinación el material es pasado a través de una criba con una maya 50, al ser recuperado es pesado y enviado a caracterizar.

2.1.3. Catalizadores de Ru soportados sobre KIT-6 modificado con Ti.

Esta etapa es una variante de la etapa anterior, el soporte empleado es un material mesoporoso KIT-6, el óxido de silicio es modificado con titanio y posteriormente se le incorpora la fase activa, para este apartado se partió de un complejo precursor monometalico de rutenio.

2.1.3.1. Modificado del KIT-6 con Ti.

Previo a la incorporación del precursor en el soporte, el material KIT-6 es modificado con butoxido de titanio, a una relación del 10 % atómico con el método de humedad incipiente con el fin de evaluar el efecto del titanio previamente en el soporte.

Para ser modificado el material mesoporoso se parte de una solución de butoxido de titanio y etanol, con una relación de 10% atómico de titanio y el volumen de poro de etanol, por el método de humedad incipiente, el butoxido de titanio es incorporado al soporte mediante el uso de una sonda ultrasónica

Fisher Scientific de 120Wt y 20Hz con una amplitud del 85% durante un tiempo de 5 min.

Una vez incorporado por el método de humedad insipiente, el material modificado es llevado a un periodo de eliminación de solventes, con la ayuda de una estufa a 60°C por 2Hr; con el fin de eliminar la materia orgánica, es colocado en la mufla con una rampa de calentamiento de 2°C por minuto hasta llegar a 550°C y mantenerse por un periodo de 5Hr, el material es recuperado, pesado y separado una parte para su caracterización.

2.1.3.2. Síntesis del complejo precursor monometalico de Ru.

El complejo precursor monometalico de Ru se sintetizo de acuerdo a lo anteriormente reportado por C. Ornelas et al. [8], en este método se parte de dos soluciones precursoras; cloruro de rutenio disuelto en acetona y cloruro de amonio (1:6 molar) disuelto en una solución de acetona y agua por el método de co-síntesis.

Manteniendo en agitación constante el cloruro de rutenio (800rpm), la solución de Cloruro de Amonio es añadida por goteo, es dejada en agitación por un tiempo de 30 minutos y posteriormente se adiciona Acetona para favorecer la formación y crecimiento del complejo de rutenio.

Una vez formado el precursor complejo, la solución se mantiene en agitación por 30 minutos y después se deja reposar para favorecer una mayor cristalización, para ser recuperado a través de separación y filtración.

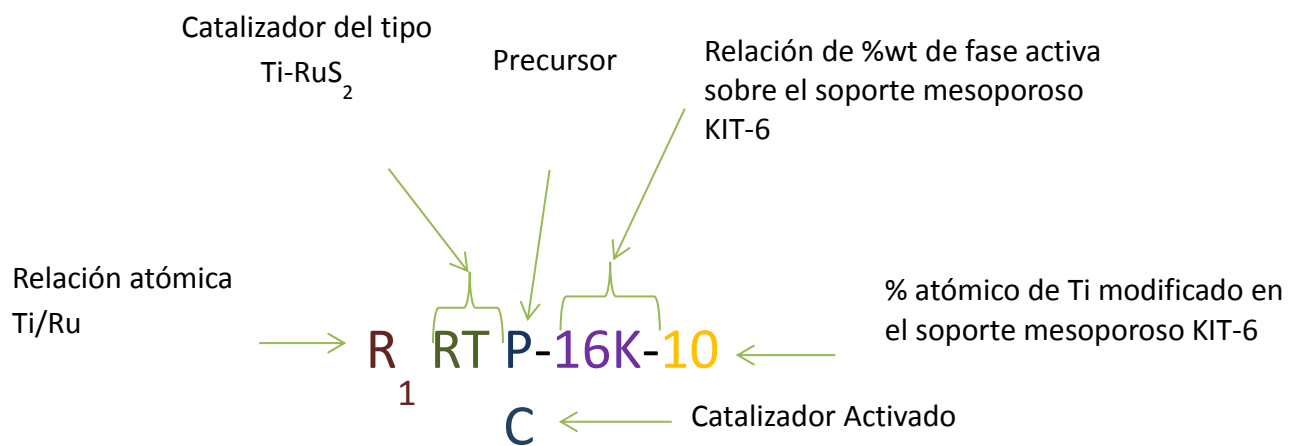
2.1.3.3. Incorporación de Fase Activa.

La incorporación del precursor monometálico de Ru al soporte Kit-6 modificado con titanio se realizó mediante el método de humedad incipiente, en el cual se disuelve el complejo precursor monometálico de Ru en una solución de agua- etanol (1:2 Vol con el fin de modificar la tensión superficial de los solventes y lograr una efectiva incorporación de la fase activa), la fase activa es incorporada al soporte mediante el uso de una sonda ultrasónica Fisher Scientific de 120Wt y 20Hz con una amplitud del 85% durante un tiempo de 5 min. Posterior a la incorporación con la sonda de ultrasonido, el material es secado a temperatura ambiente con el fin de eliminar la humedad remanente.

La activación y evaluación catalítica para estos materiales se realizó con la misma metodología y condiciones antes expuestas en la sección 2.1.1.2 y 2.1.1.3 del Capítulo II respectivamente.

2.2. Nomenclatura.

A lo largo del presente trabajo de investigación la nomenclatura cambia según la etapa en la que se encuentra el desarrollo de la investigación, con el fin de identificar los materiales y en la etapa que estos se encuentran en la Figura 2.1 se muestra resumida la nomenclatura que se seguirá, así mismo en la Tabla 2.1 se encuentran las relaciones que completan la nomenclatura.



2.3. Técnicas de Caracterización.

Con el fin de determinar las características y entender el comportamiento las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo de investigación son diferentes para cada etapa del mismo, esto se debe a que en cada etapa se requiere obtener información distinta. A continuación se describen cada una de las técnicas y condiciones usadas para la caracterización de los materiales sintetizados en esta tesis.

2.3.1. Análisis Termogravimétrico (TGA) y Térmico diferencial (DSC).

El uso de análisis térmicos en la caracterización de materiales catalíticos es frecuentemente usado como una herramienta para determinar descomposición, cambios de superficie y/o reactividad del material, generalmente este tipo de análisis se lleva a cabo en una atmosfera controlada. El material sufre transformaciones de fase características, las cuales son dependientes de la temperatura y de la naturaleza del material, estos cambios pueden asociarse a:

1. La naturaleza del sistema:
 - a) Composición de la muestra
 - b) Atmosfera a la que es sometida

2. Factores cinéticos relacionados a las condiciones experimentales usadas para el análisis térmico:

- a) Velocidad de flujo de la atmosfera gaseosa
- b) Temperatura programada
- c) Factores asociados a la muestra
 - i. Tamaño de partícula
 - ii. Estructura porosa
 - iii. Estado de dispersión del material inerte
 - iv. Presencia de impurezas
 - v. Cristalinidad

Dentro de estos análisis térmicos se encuentra la rama de análisis termogravimétricos (conocidas por sus siglas en inglés TGA), la cual consiste en el estudio de las pérdidas de masa asociada al cambio de temperatura, esto se realiza mediante un calentamiento programado en una atmosfera controlada obteniendo como resultado: la cantidad de residuos, temperaturas de descomposición - reacción, porcentos de pérdida o ganancia de peso relacionadas a la temperatura que dependen de la reacción, descomposición, evaporación o sublimación de los elementos presentes dando la posibilidad de proponer un mecanismo de descomposición.

El análisis térmico diferencial (DSC) registra los cambios de temperatura asociados a la naturaleza de los cambios de la muestra, dando la posibilidad de conocer los cambios energéticos que se dan en el proceso: endotérmicos, necesitan energía para ocurrir, o exotérmicos, liberan energía cuando ocurren.

Los materiales caracterizados mediante esta técnica en el presente reporte se analizaron en un equipo simultaneo TGA-DSC marca TA Instruments modelo Q600/SDT 2960 en el cual se hizo un barrido desde la temperatura ambiente hasta la temperatura en la cual el material pierde toda su materia volátil (700-800 °C) usando una atmosfera controlada de Ar a un flujo de 150cc/min y una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

2.3.2. Difracción de Rayos X (DRX)

El estudio de la difracción de rayos X permite determinar la estructura cristalina de los materiales, en esta técnica los rayos X de una longitud de onda conocida, inciden sobre una muestra en forma de polvo, cuando la incidencia de dichas ondas sobre la muestra cumple con la ley de Bragg (Ecuación 2.2), el haz es difractado a un ángulo específico característico de una distancia interplanar de dicho material. El grado de cristalinidad del material analizado, se consigue midiendo la intensidad de los picos y su forma.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde n es un numero entero de longitudes de onda, λ es la longitud de onda incidente, θ es el ángulo de difracción y d_{hkl} es la distancia interplanar del material. Con el fin de determinar las fases cristalinas presentes en los

materiales de interés, se utilizó el equipo Philips X Pert Acelerador difractometer con monocromador de grafito usando radiación Cu K α y condiciones de barrido en un ángulo de 2θ de 5 a 80°, con longitud de onda (λ) de 1.54 Å, corriente de 40 Kv e intensidad de 30 mA.

2.3.3. Espectroscopia Raman.

La espectrometría Raman es una técnica espectroscópica utilizada en física de la materia condensada y también en química para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, que por lo general procede de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano.

El efecto Raman se produce cuando la luz incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los átomos de esa molécula. El fotón incidente excita uno de los electrones a un estado virtual. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama entonces dispersión Raman anti-Stokes.

Normalmente, la muestra se ilumina con un rayo láser. La luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador. Las longitudes de onda cercanas a la línea láser, debidas a la dispersión

elástica de Rayleigh, son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida se dispersa en un detector. Con el fin de determinar los modos vibracionales de los materiales de interés, se utilizó el equipo Micro Raman HORIBA-LabRAM HR-Vis-633.

2.3.4. Caracterización Superficial por Absorción de Nitrógeno.

Puesto que la superficie expuesta del catalizador es muy importante, ya que ahí es donde se dan los fenómenos de catálisis, los materiales fueron analizados mediante adsorción de nitrógeno, con el fin de conocer su área superficial, tamaño y forma de poro. El área superficial total se obtiene por medio de medidas de adsorción física (fisorción) por el llamado método BET, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller. Los poros son clasificados de acuerdo a la IUPAC en:

- ✓ Microporoso: Poros de hasta 2 nm.
- ✓ Mesoporoso: Poros de 2 a 20 nm.
- ✓ Macroporoso: Poros mayores a 20 nm.

La técnica de fisorción de gases es la más usada en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores. Los datos obtenidos a partir de esta técnica son fiables sólo si cumplen ciertas condiciones. Para establecer estas condiciones y por tanto las limitaciones de la técnica es necesario identificar los diferentes mecanismos de fisorción así como su dependencia con la porosidad y otros factores.

La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado. Entonces se producen fuerzas de Van der Waals que pueden ser tipo dipolo-dipolo con energías que van de 1 a 5 kJ/mol. Es lógico, entonces, que se utilice nitrógeno líquido ya que éste interacciona muy débilmente con la mayor parte de las superficies, es decir, sólo se fisisorbe.

La caracterización de área superficial fue obtenida utilizando el equipo Quantachrome modelo NOVA 1000 con adsorción de nitrógeno a 77 K. El área superficial se determina por el método BET. Previo al análisis las muestras son desgasificadas en vacío a 473 K por 2 horas.

2.3.5. Microscopia Electrónica.

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones con características específicas sobre la muestra de interés; de la interacción del haz con la muestra se genera una variedad de señales que con los detectores adecuados pueden ser recolectadas y brindar una variedad de información que va desde: morfología, composición, estructura cristalina, dispersión, etc. Mediante esta técnica se analizó morfología, composición elemental cualitativa y semicuantitativa (mediante análisis químico por espectroscopia de energía dispersiva EDS)

Para el estudio de morfología y análisis químico semicuantitativo se usó el microscopio electrónico de barrido JSM-601LA con filamento de tungsteno de 5-15Kv y detector de EDS de estado sólido de silicón con una resolución de

133eV, con este equipo se tomaron micrografías en diferentes zonas y diferentes magnificaciones, también se hizo análisis de EDS en diferentes zonas.

Para el estudio de morfología, análisis químico semicuantitativo y estructura cristalina, se usó el microscopio electrónico de transmisión (MET) de alta resolución JEOL JEM2200Fs con corrector de aberración esférica y resolución de 1Å. Las muestras se analizaron a 200 KV, en modo de microscopía electrónica de transmisión de barrido (METB), analizando diferentes zonas en diferentes magnificaciones.

2.3.6. Medición de Actividad Catalítica.

Para el presente trabajo de investigación se utilizó un reactor por lotes (descrito en el apartado 2.1.1.3) los cuales son frecuente usados a nivel laboratorio. La reacción se lleva a cabo de acuerdo al esquema de la Figura 2.2 donde el DBT se convierte por dos rutas: deshidrogenación (HYD) y desulfuración (HDS) formando dos productos principales: Bifenilo (BF) y Ciclohexilbenceno (CHB).

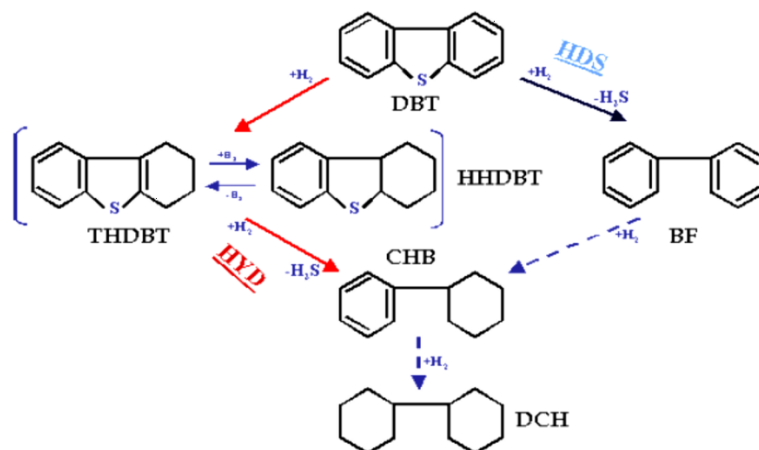


Figura 2.2 Ruta de Hidrodesulfuración.

Las muestras obtenidas a diferentes tiempos se analizaron en un cromatógrafo de gases marca Perkin-Elmer modelo AutoSystem XL con una columna polar empacada OV-17 al 3% sobre Chromosorb 80/100 en acero inoxidable, con una longitud de 9 pies y 1/8 de pulgada de diámetro. Los diferentes compuestos fueron detectados con un detector de ionización de flama (FID).

Los porcentajes de conversión del DBT son una función del tiempo; para varios sulfuros de transición su comportamiento es muy cercano a la linealidad [11] reconociendo cinéticas de pseudo orden cero para la HDS del DBT. Integrando la Ecuación 2.3 considerando la cinética de orden cero, la constante de reacción se expresa en unidades de $mol \cdot s^{-1}$. Donde X_{DBT} es el factor de conversión del DBT al tiempo t y $K/\eta_{DBT,0}$ es la pendiente de la gráfica. La constante de reacción específica es el resultado de la gráfica de la Ecuación 2.3 entre los gramos de catalizador alimentados.

$$X_{DBT} = 1 - \frac{\eta_{DBT}}{\eta_{DBT,0}} = \left(\frac{K}{\eta_{DBT,0}} \right) t \quad \text{Ecuación 2.3}$$

CAPITULO III. Resultados y Discusión.

En el presente capítulo se presentan los resultados y discusión de los resultados obtenidos en todas las etapas del presente trabajo de investigación, para lograr una mejor comprensión se abordaran primero los resultados obtenidos de la Etapa I. Catalizadores másicos del tipo Ti_x-RuS_2 para seguir con las subsecuentes etapas de catalizadores soportados.

3.1. Etapa I. Catalizadores másicos del tipo Ti_x-RuS_2

3.1.1. Complejo Precursor Bimetálico.

En la Figura 3.1 se muestra la descomposición de todos los complejos precursores de RT sintetizados para el presente trabajo de investigación en sus diferentes relaciones atómicas de Ti/Ru.

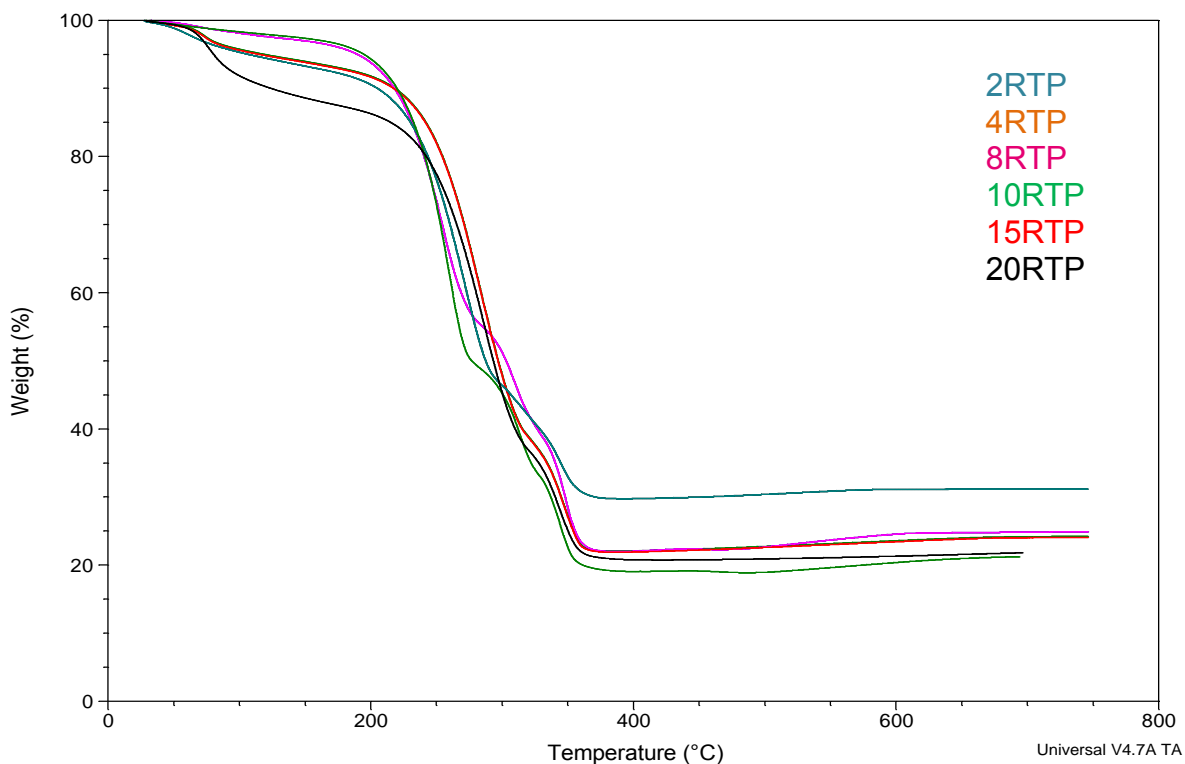


Figura 3.1 Descomposición Termogravimétrica de los complejos precursores bimetálicos en atmósfera de argón.

En la Figura 3.1 se observa un acomplejamiento de aproximadamente el 80% en peso asociado a la material volátil del complejo precursor a excepción del complejo precursor con la relación atómica de Ti/Ru igual a 0.2 el cual solo se acomplejo en un 30% en peso aproximadamente lo cual se atribuye a una forma de acomplejamiento diferente al resto de las relaciones atómicas de Ti/Ru, este complejo precursor bimetalico de RT cuenta con la relación más baja de Ti/Ru esto se atribuye a que en la composición del complejo precursor bimetalico de RT es mayormente rutenio obteniendo un comportamiento diferente al resto. Con el fin de evaluar su comportamiento y entender su composición se analiza a profundidad la descomposición del complejo precursor de la relación atómica Ti/Ru igual a 0.4; el resultado muestra una gráfica de pérdida de peso con respecto a la temperatura que se muestra a continuación.

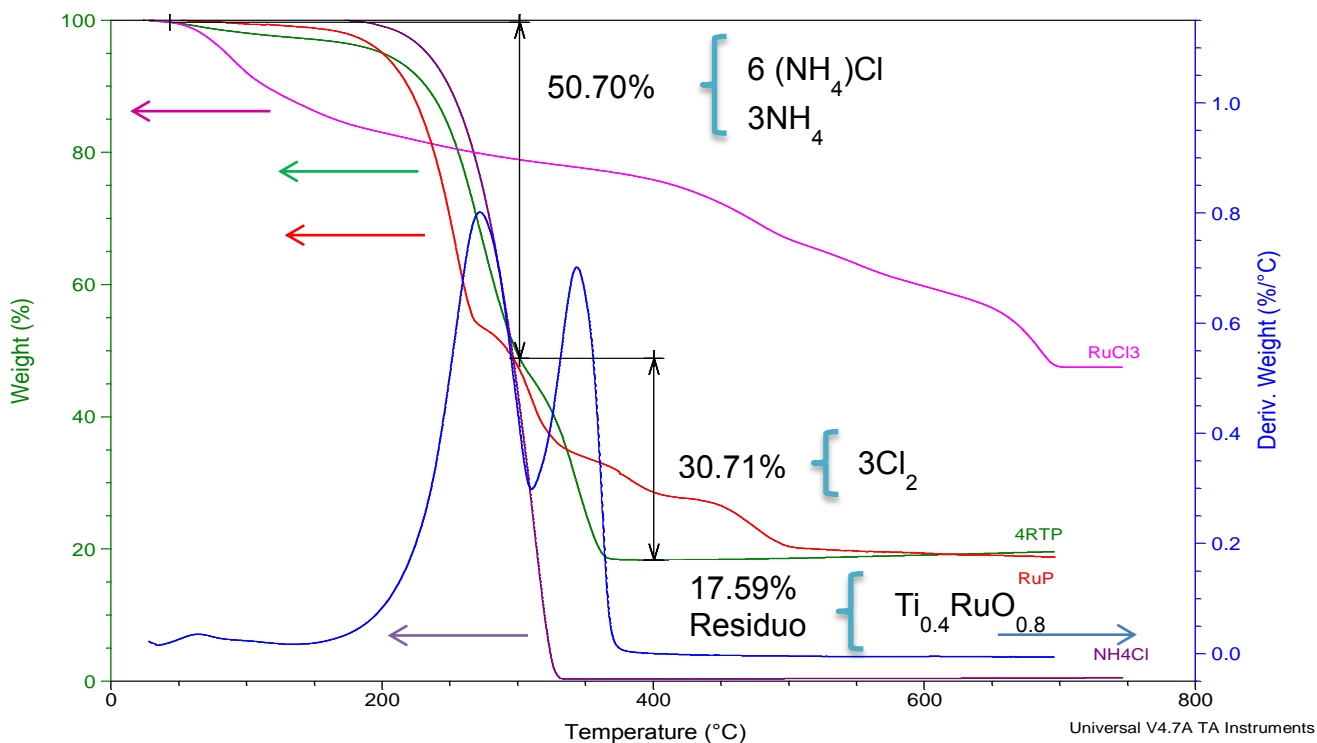


Figura 3.2 Descomposición Termogavimétrica de la relación atómica Ti/Ru = 0.4 (4RTP → Ti_{0.4}Ru(NH₄)₉Cl₁₂O_{0.8})

Los complejo precursores de Ru/Ti sintetizados de acuerdo a lo descrito en las sección 2.1.1.1, son analizados mediante análisis termogavimétrico. En la Figura 3.2 se muestra el análisis termogavimétrico del complejo precursor con una relación atómica Ti/Ru igual a 0.4, además se adiciona la descomposición de los cloruro de amonio, cloruro de rutenio y el complejo precursor monometálico de rutenio sintetizado a partir del método de síntesis reportado por C. Ornelas et al. [8].

Se resalta de primera instancia que la descomposición del complejo precursor bimetálico de RT es diferente a todas las descomposiciones presentes en la Figura 3.2; en comparación con la descomposición de los reactivos de los cuales parte la síntesis del mismo, el complejo precursor bimetálico de RT cuenta con temperaturas y pendientes de descomposición diferentes, el cloruro de amonio es descompuesto en su totalidad a una temperatura de 250°C mientras que el cloruro de rutenio queda en su forma reducida a una temperatura superior a los 700°C, tal comportamiento en la descomposición se atribuye a la formación de un complejo precursor y no a una combinación de fases, esto se corroborara posteriormente con diferentes técnicas de caracterización.

El complejo precursor monometálico de rutenio presenta 4 caídas de pérdida de peso y una reducción total del precursor a los 500°C, el complejo precursor bimetálico de RT cuenta con solo dos caídas de pérdida de peso y una descomposición total a los 400°C, una temperatura mucho menor al complejo precursor monometálico, estas diferencias son debidas a que el

titanio modifica la forma de acomplejamiento del precursor dando lugar a un acomplejamiento de manera diferente al acomplejamiento que se efectúa en la síntesis del complejo precursor monometálico de rutenio a pesar de que la cantidad de materia acomplejada, 80% en peso aproximadamente, en ambos casos es similar.

El complejo precursor bimetálico de RT presenta una pérdida total del 82.41% en peso, este porcentaje es asociado a la materia acomplejada dentro del precursor, la descomposición del complejo precursor se lleva a cabo en dos etapas; la descomposición de la primera etapa comienza a una temperatura de 200°C en la cual se descompone compuestos nitrogenados y clorados equivalente al 50% en peso del complejo precursor bimetálico de RT, para la segunda caída se desprende un total del 30.7% en peso del complejo precursor bimetálico de RT a una temperatura de 302°C, perdiendo compuestos clorados principalmente, los cuales son los últimos en ser desprendidos para tener una residuo total de 17.6% en wt. a los 400°C del complejo precursor bimetálicos de RT teniendo una composición de óxido de titanio y rutenio metálico.

En la Tabla 3.1 se muestra de manera detallada los compuestos asociados a las de pérdida de peso experimental del complejo precursor, se anexa también los valores teóricos de la descomposición, Se observa que hay muy buena correspondencia entre los valores teóricos y los valores obtenidos experimentalmente.

Tabla 3.1 Análisis termogravimétrico de la descomposición del complejo precursor 4RTP bajo atmosfera de argón.

Perdida Asumida $\text{Ti}_{0.4}\text{Ru}(\text{NH}_4)_9\text{Cl}_{12}\text{O}_{0.8}$	Δwt Experimental (%wt)	Δwt Teórico (%wt)	% Error
6 (NH₄)Cl 3 NH₄	50.7	49.55	-1.448
3Cl₂	30.71	28.11	2.60
Ti_{0.4}RuO_{0.8} (Residuo)	17.59	Σ	1.15

Los complejos precursores fueron analizados por RAMAN con el fin de corroborar la formación de un complejo precursor y no una combinación de reactivos los análisis se muestran en la siguiente figura en la cual se identificaran claramente los modos vibracionales de las moléculas analizadas.

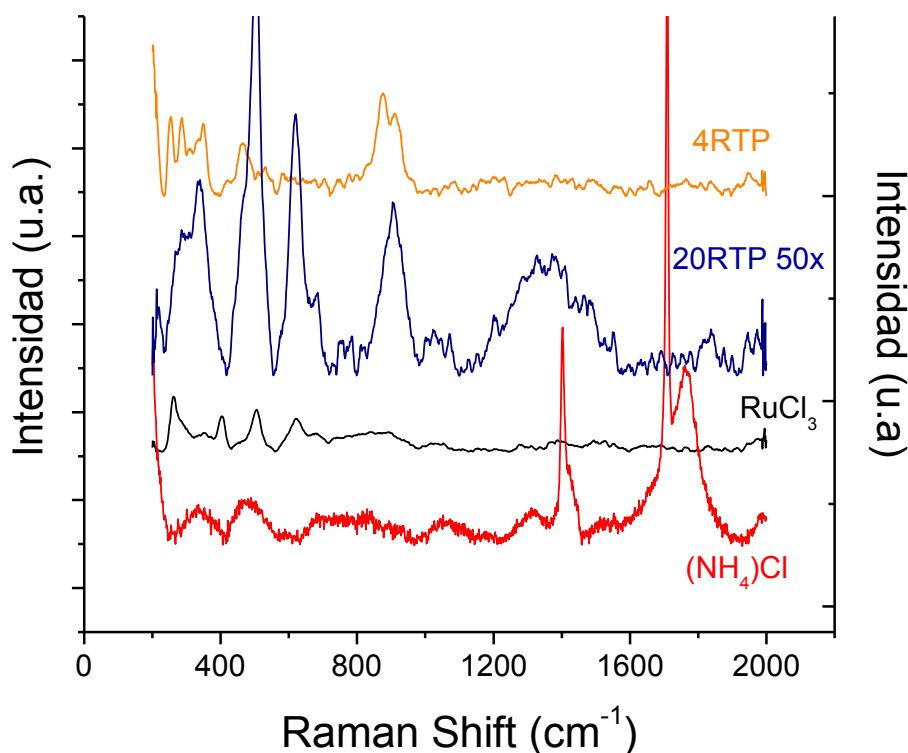


Figura 3.3 Espectrograma Raman de complejos precursores bimetalicos de RT y reactivos.

En la Figura 3.3 se observa el espectrograma Raman de los reactivos de la síntesis de los complejos precursores bimetálicos de RT, también se incluyen los dos de los complejos precursores bimetálicos de RT, mediante la técnica de caracterización de espectroscopia Raman se pueden observar las bandas de vibración asociadas a un enlace simétrico, en el análisis de la Figura 3.3 se observa una marcada diferencia de los espectros obtenidos para los precursores sintetizados comparados con los de los espectros de los reactivos cloruro de amonio y cloruro de rutenio; ya que las vibraciones características del complejo precursor son diferentes a las vibraciones características de los reactivos, las cuales son atribuidas a los enlaces de los elementos de los reactivos, se puede concluir que los reactivos reaccionan para formar un complejo precursor diferente característico, lo que refuerza los resultados obtenidos por TGA, concluyendo que en efecto la síntesis realizada arroja como producto un complejo precursor y no una mezcla de reactivos.

Con el fin de conocer la distribución elemental y la morfología de los materiales, estos fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido, los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Figura 3.4 donde se muestran micrografías del microscopio electrónico de barrido en diferentes señales; a) electrones secundarios, en el que se puede observare morfología y b) electrones retrodispersados, en donde se puede observar contraste por composición.

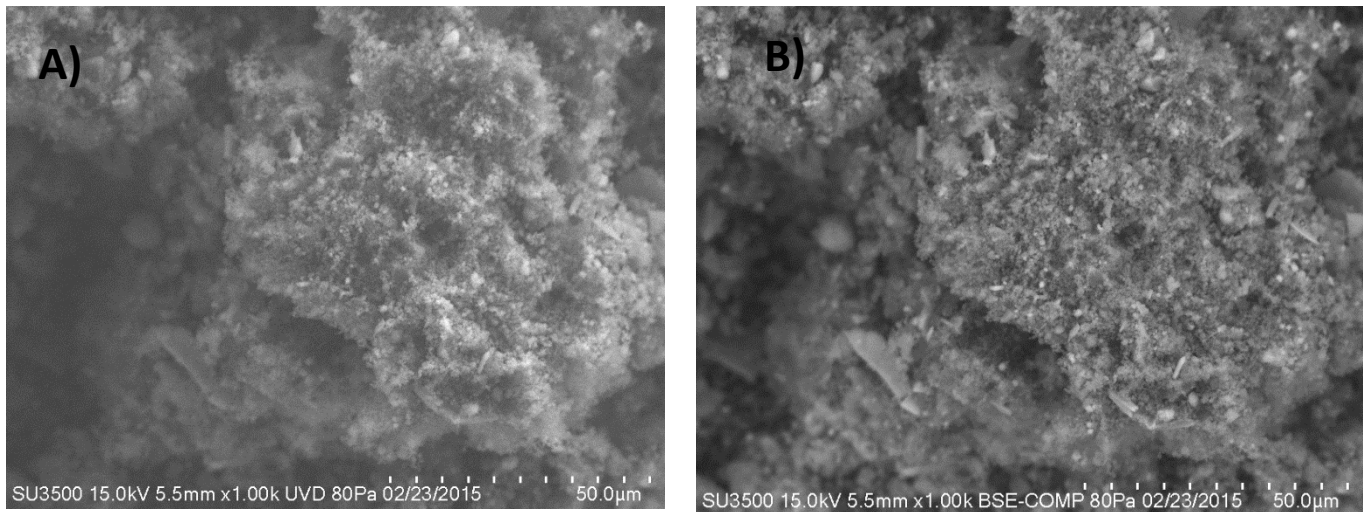


Figura 3.4 Micrografías del microscopio electrónico de barrido del complejo precursor bimetalítico 4RTP. A) Electrones secundarios, B) electrones retrodispersados.

En la Figura 3.4 se observa la morfología de la muestra 4RTP, en la imagen A) correspondiente a la señal asociada a electrones secundarios se puede observar que se cuenta con una morfología porosa dentro de todo el material, para la imagen B) correspondiente a la señal de electrones retrodispersados se observa un cambio de contraste atribuido a la presencia de los diferentes elementos en el complejo precursor bimetalítico con una buena dispersión de los mismos, todos los precursores complejos bimetalíticos de RT sintetizados se analizaron por esta técnica obteniendo para todas las relaciones de Ti/Ru el mismo comportamiento.

Por análisis de energía dispersiva se puede corroborar la existencia de los elementos de los cuales parte el complejo precursor bimetalítico, además de la presencia de oxígeno, se pudo corroborar que las relaciones atómicas de Ti/Ru reales son muy cercanas a las relaciones teóricas planteadas, dichos

resultados se observan en la Tamba 3.2 y fueron corroborados por la técnica de TGA.

Tabla 3.2 Relaciones atómicas Ti/Ru teóricas y reales calculadas a partir de EDS.

Complejo RT	Relación teórica Ti/Ru	Relación Real Ti/Ru
2RTP	0.2	0.18
4RTP	0.4	0.39
8RTP	0.8	0.84
10RTP	1.0	1.02
20RTP	2.0	1.7

A continuación se presentará y analizará los difractogramas obtenidos para los complejos precursores bimetalicos de RT con el fin de conocer las características cristalinas de los mismos.

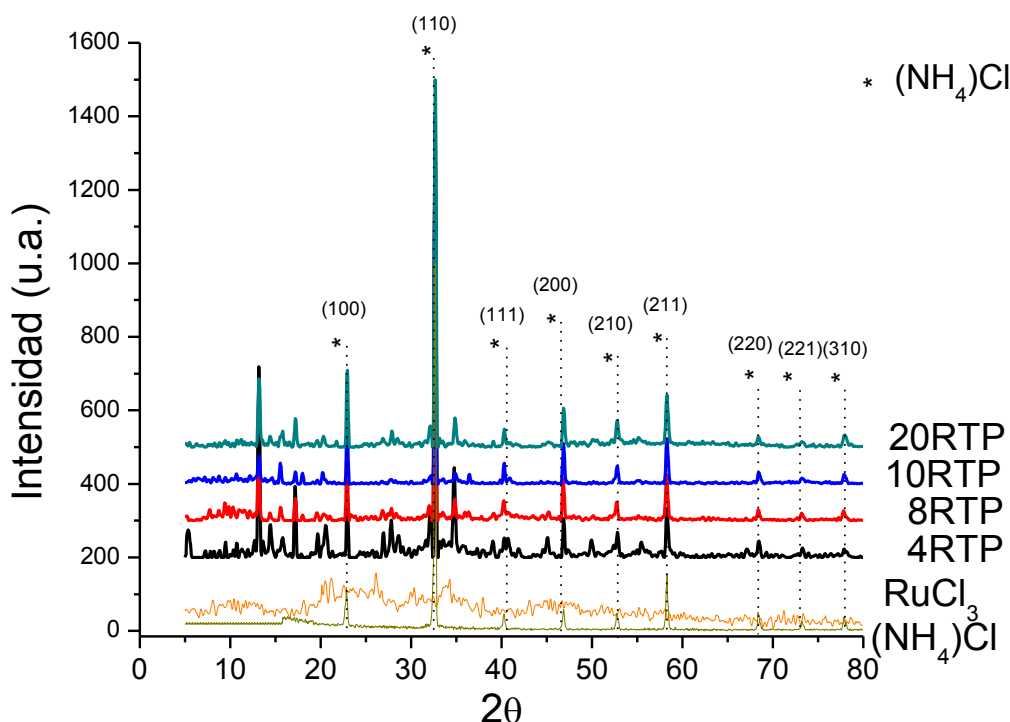


Figura 3.5. Difractogramas de complejos precursores bimetalicos de diferentes relaciones atómicas Ti/Ru

En la Figura 3.5 se muestra los difractogramas de todas las relaciones de complejos precursores bimetálicos de RT, se anexa también el difractograma del cloruro de amonio el cual es un material altamente cristalino y del cloruro de rutenio que cuenta con una estructura muy pobremente cristalina, es decir, presenta un difractograma con picos poco definidos.

Los complejos precursores bimetálicos de RT presentan alta cristalinidad debido a la presencia de picos bien definidos en todas las relaciones de Ti/Ru, además son visibles las señales asociadas al cloruro de amonio en los difractogramas de los complejos precursores de RT debido a que el cloruro de amonio actúa como agente complejante de los mismos de acuerdo a la técnica de TGA discutida anteriormente cerca del 65% en peso se compleja con cloruro de amonio (Figura 3.1 y 3.2), sin embargo es importante resaltar que la intensidad de la familia de planos (100) del cloruro de amonio varía considerablemente, haciéndose más pronunciada al aumentar la concentración de titanio, este patrón se repite de manera inversa para la familia de planos (110), la cual presenta una intensidad menor al adicionar titanio en el complejo precursor bimetálico de RT. También se puede resaltar que los materiales cuentan con picos característicos en 13.06, 14.38, 15.66, 17.06, 19.53, 20.45, 26.94, 27.72, 28.64 34.67 2θ los cuales aparecen en todos los precursores complejos bimetálicos y están ausentes en los reactivos que parte la síntesis, todas estas señales confirman la obtención de un complejo precursor característico.

3.1.2. Catalizador bimetálico del tipo RT

En la presente sección se detallara las propiedades de los catalizadores bimetálicos másicos de Rutenio-Titanio obtenidos a partir de la activación de los complejos precursores bimetálicos de RT que se analizaron a detalle en la sección anterior, dicha activación se realizó en un horno tubular con una descomposición controlada bajo una atmosfera de H_2S pura a una temperatura de $400^{\circ}C$.

Con el fin de analizar la morfología y las relaciones de sulfuración de los catalizadores se realizó un estudio por microscopia electrónica de barrido para todas las relaciones de Ti/Ru sintetizadas, los resultados se muestran a continuación.

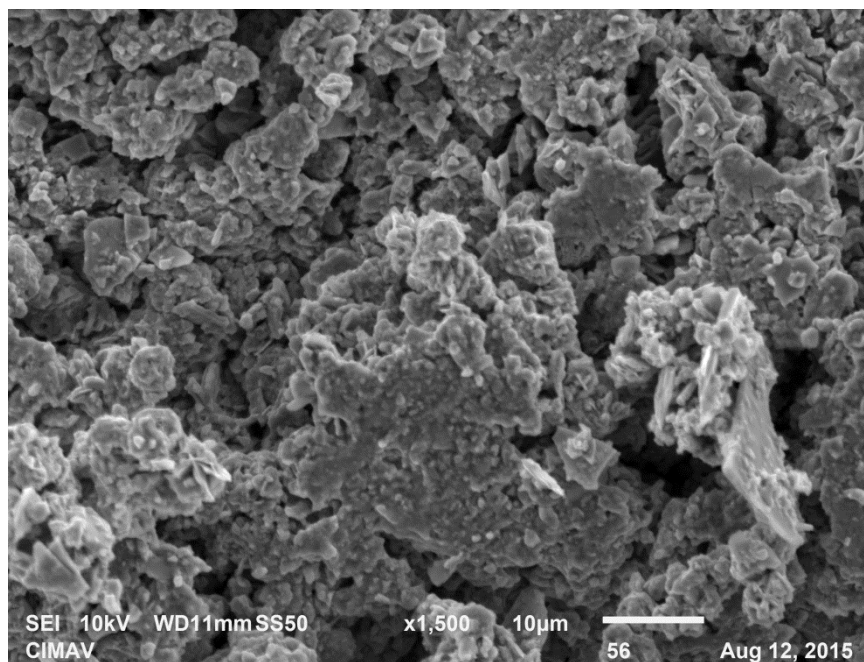


Figura 3.6 Micrografía obtenida en el microscopio electrónico de barrido del catalizador 4RTC.

En la Figura 3.6 muestra una micrografía de electrones secundarios del catalizador másico con la relación atómica Ti/Ru igual a 0.4, en la imagen se observa una morfología porosa en la cual se puede observar crecimientos en forma de partículas, esta morfología se presenta para todos los catalizadores másicos en sus diferentes relaciones atómicas de Ti/Ru. Por un análisis de energía dispersiva de los catalizadores bimetálicos másicos se pudo corroborar una adecuada sulfuración de los materiales, la cual se observa en la Tabla 3.3 que muestra la relación real atómica de Ti/Ru y la relación atómica de S/Ru para las diferentes relaciones atómicas de Ti/Ru, para algunos casos se obtienen valores superiores a 2.0 esto se atribuye a las propiedades que posee el rutenio de acomplejamiento, una adecuada sulfuración en los catalizadores es primordial debido a que esto nos brinda sitios activos para HDS, por lo tanto se espera una buena actividad catalítica de los catalizadores.

Tabla 3.3 Relaciones atómicas de Titanio y Azufre obtenidos por EDS para los catalizadores másicos bimetálicos

Catalizador bimetálico RT	Relación real Ti/Ru	Relación S/Ru
2RTC	0.18	2.6
4RTC	0.39	2.0
8RTC	0.84	2.2
10RTC	1.02	2.3
20RTC	1.7	2.1

Para estudiar las propiedades cristalinas de los catalizadores másicos de RT se realizó un análisis por difracción de rayos X el cual se muestra y se discute a continuación.

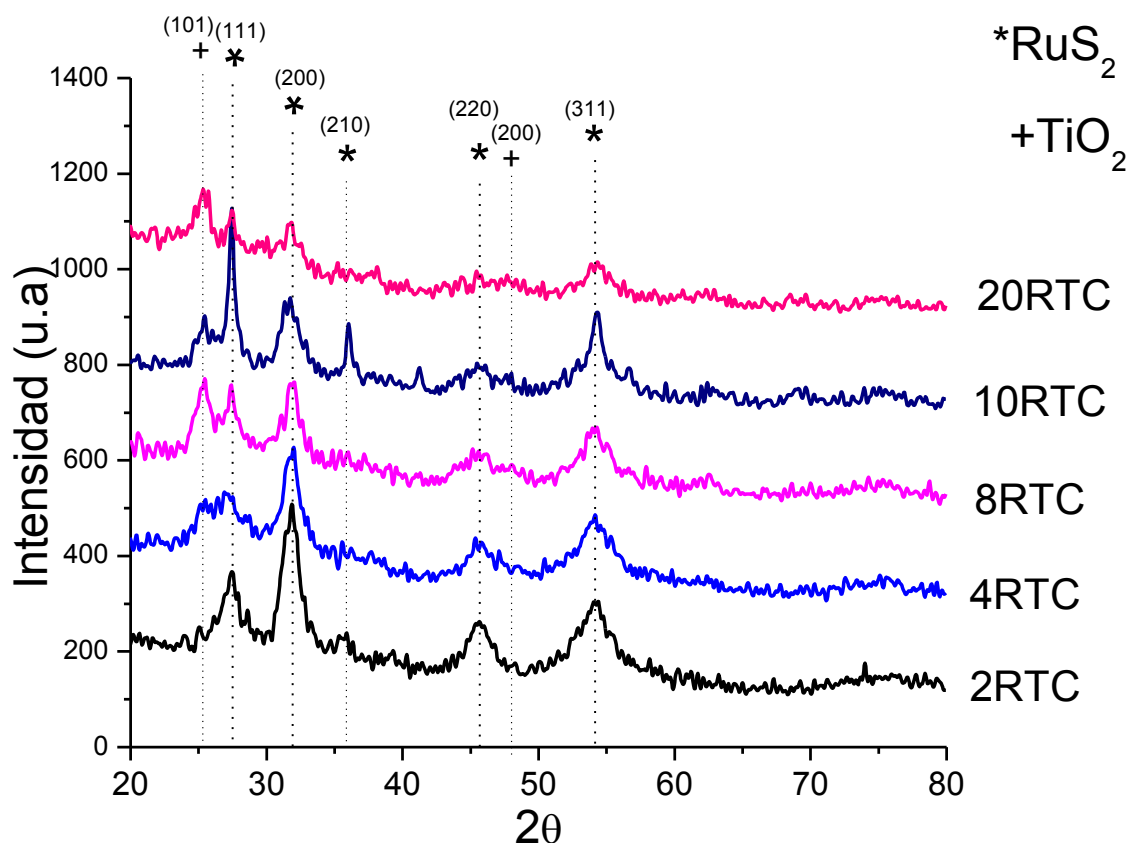


Figura 3.7 Difractogramas de catalizadores másicos de RT para todas las relaciones atómicas de Ti/Ru

En la Figura 3.7 se muestran los difractogramas de los catalizadores másicos bimetálicos, se observan algunas señales con picos de base ancha, característicos de los materiales cristalinos con un tamaño de cristal muy pequeño, de acuerdo a estos resultados se supone la presencia de catalizadores con un tamaño de cristal pequeño los cuales están bien sulfurados de acuerdo a lo arrojado por microscopia electrónica de barrido. Estas características son deseables para generar catalizadores altamente activos.

En todos los catalizadores existe la presencia de la fase cristalina de sulfuro de rutenio que corresponde a la fase activa del catalizador, además en los catalizadores que superan la relación atómica de Ti/Ru mayor a 0.8 se puede detectar la presencia de la fase cristalina correspondiente al óxido de titanio, lo cual indica una segregación de titanio, formando óxido de titanio, estos resultados son corroborados por microscopía electrónica de transmisión, se observa también una disminución en la intensidad de las señales de sulfuro de rutenio especialmente la 200, esto se debe a que la carga de rutenio disponible para sulfurar baja conforme la relación de Ti/Ru aumenta.

Para conocer las propiedades texturales de los catalizadores másicos bimetalicos de RT se empleó la técnica de fisisorción de nitrógeno empleando el método BET el cual nos permitió obtener diferentes resultados que se muestran y discuten a continuación.

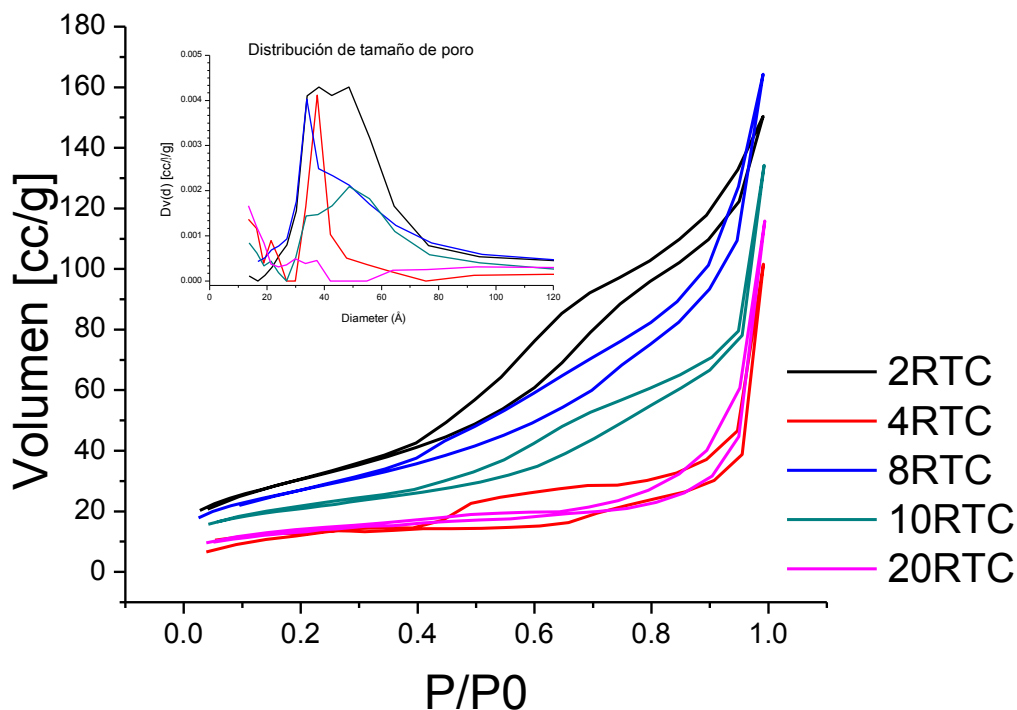


Figura 3.8 Isothermas de absorción desorción de nitrógeno por el método BET de los catalizadores másicos.

En la Figura 3.8 se observan las isotermas de los catalizadores másicos de RT en todas sus relaciones atómicas, para todos los casos se presenta una isoterma del tipo IV característica de los materiales mesoporosos, sin embargo la distribución y la forma de poro es diferente para todos los materiales.

La distribución del tamaño de poro abarca un amplio rango, que va desde los 40 hasta los 70 Å esto indica una buena distribución de tamaño de poro debido a que la molécula modelo DBT para la evaluación catalítica de HDS es de 9.5Å aproximadamente [42] no presentando impedimento para la buena difusión dentro del material másico. En la forma de poro se presenta una variación según se va incrementando la cantidad de titanio en la composición del catalizador, la variación va desde un poro en forma de cono para la relación de Ti/Ru más baja hasta un poro en forma de cuello de botella para la relación más alta de Ti/Ru pasando por un poro en forma cilíndrica, dichos resultados se obtuvieron en base al cálculo de la boca y fondo de poro por el método BJH que se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Tamaño de boca y fondo de poro de los catalizadores másicos bimetalicos de rutenio titanio

	Tamaño de boca de poro	Tamaño de fondo de poro
2RTC	37.9	13.8
4RTC	37.5	21.7
8RTC	33.6	14.0
10RTC	48.7	56.8
20RTC	13.1	21.7

A continuación se presenta un resumen del área superficial de los catalizadores másicos bimetálicos en todas las relaciones atómicas de Ti/Ru.

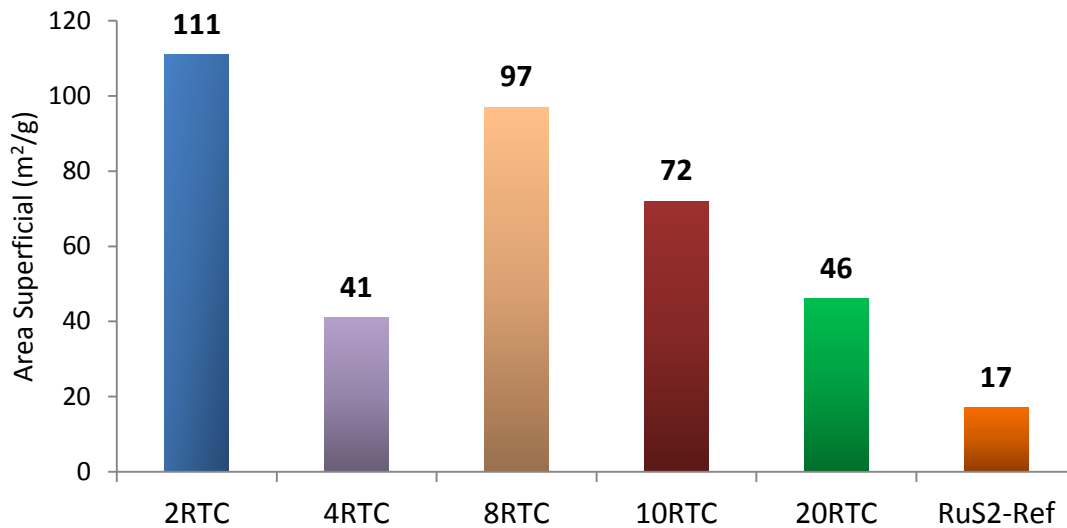


Figura 3.9 Área superficial de los catalizadores másicos bimetálicos en todas sus relaciones Ti/Ru

En la Figura 3.9 muestra un gráfico del área superficial de los catalizadores másicos bimetálicos de RT, además se adiciona con el fin de realizar una comparación un sulfuro de rutenio másico de referencia, RuS2-Ref, el cual se sintetizó y activó a partir de un cloruro de rutenio comercial con un método convencional, que consiste en activación a 400°C por dos horas sin rampa de calentamiento [8], es de importancia resaltar que los catalizadores másicos comúnmente sintetizados poseen áreas del orden de este catalizador de sulfuro de rutenio másico de referencia o incluso no mayores a 25 metros cuadrados por gramo de material, cobrando relevancia el área superficial de los catalizadores de este trabajo que se encuentran muy por encima del promedio para todos los casos.

La elevada área superficial de los catalizadores se atribuye a la síntesis y activación de los mismos; en el método de síntesis empleado de los reactivos se obtienen complejos precursores bimetalicos los cuales cuentan un 80% en peso aproximadamente de materia volátil, lo cual se comprobó por la técnica de TGA (Figura 3.1 y 3.2), esta materia volátil, en la activación del catalizador es removida mediante pirolisis y de manera controlada, cuidando las rampas de calentamiento, que son elegidas en base a la descomposición observada por TGA (Figura 3.2) de los complejos precursores bimetalicos de RT; este proceso se lleva a con el fin de evitar elevadas presiones internas dentro del precursor y lograr una salida paulatina de la materia volátil, mientras se va sulfurando gracias a la atmosfera altamente reductora proporcionada por la corriente de H_2S , como resultado de este proceso controlado un catalizador de sulfuro de rutenio con titanio que posee alta área superficial debido a los huecos que deja la materia volátil al salir del mismo es obtenido, esto se demuestró con los resultados de buena sulfuración observado por SEM y el tamaño de cristalita que se puede observar por difracción de rayos X, los catalizadores muestran buenas propiedades estructurales para una alta actividad catalítica para HDS que se discutirá más a detalle.

Con el fin de conocer la morfología y la manera en la que se encuentran los catalizadores a nivel nanométrico se empleó la técnica de caracterización de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución obteniendo resultados que se discutirán a continuación.

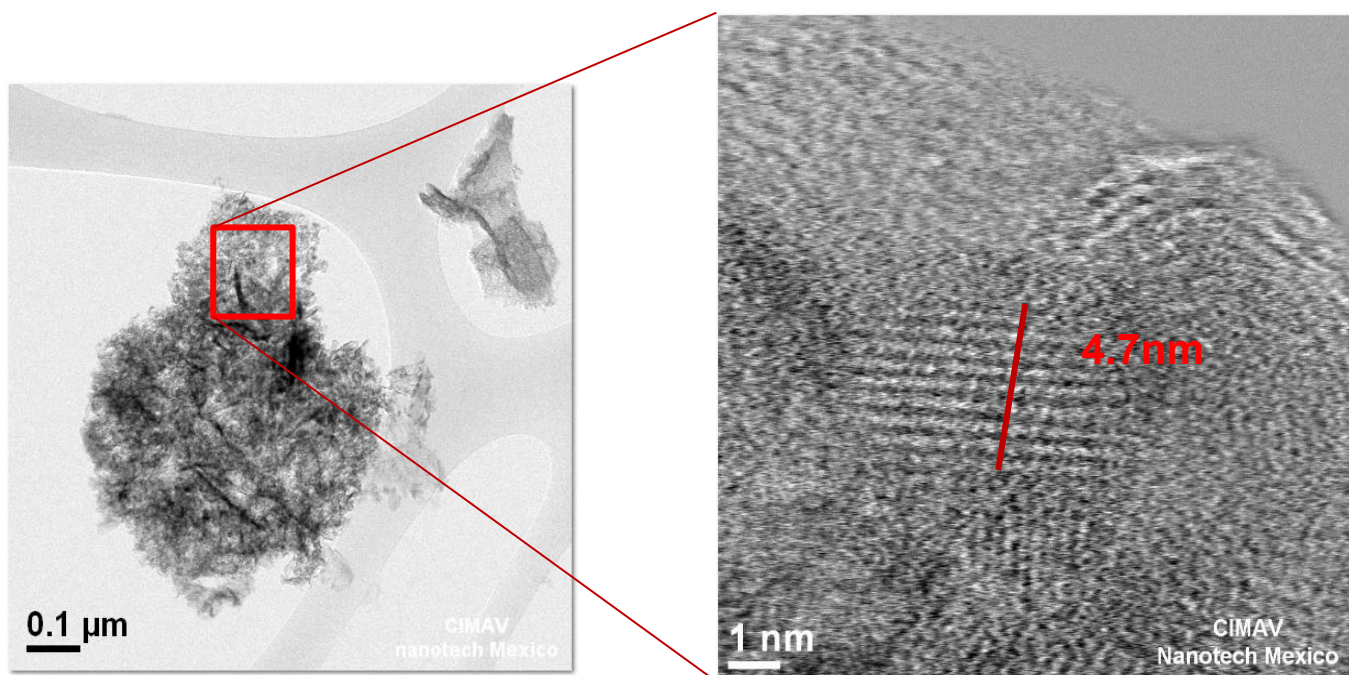


Figura 3.10 Micrografía del microscopio electrónico de transmisión del catalizador bimetalico másico 4RTC

En la Figura 3.10 A se muestra una micrografía obtenida por microscopia electrónica de transmisión del catalizador bimetalico másico con la relación atómica Ti/Ru igual a 0.4 en el cual el material tiene una morfología de estructura tipo laminas entrelazadas, la Figura 3.10 B muestra un acercamiento a la estructura del catalizador, la cual está formada por pequeños cristales del orden de 4 a 5 nanómetros identificando en base a la distancia interplanar el sulfuro de rutenio en la familia de planos 200, el tamaño de cristalita congruente a lo encontrado mediante difracción de rayos X (Figura 3.5), el cual presenta picos de base ancha asociados a cristales pequeños de sulfuro de rutenio, al igual que la intensidad del pico de la familia de planos 200 es más prominente para este catalizador presentando como consecuencia cristales orientados preferentemente en esa dirección.

A continuación se presenta un análisis estadístico de una micrografía obtenida por el microscopio electrónico de transmisión para el catalizador másico bimetálico de RT con la relación atómica de Ti/Ru igual a 0.4.

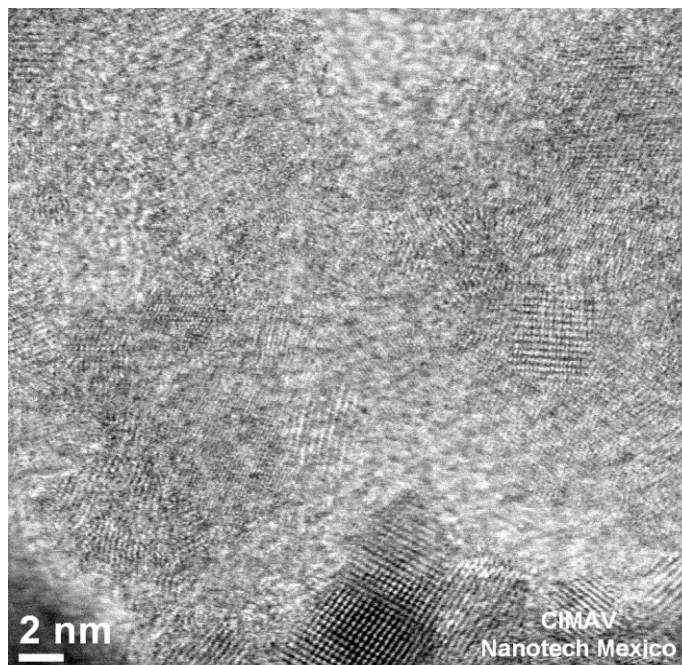


Figura 3.11 Micrografía del microscopio electrónico de transmisión del catalizador 4RTC

En la Figura 3.11 se observa cristalitas en diferentes direcciones las cuales fueron medidas para obtener el tamaño promedio de las mismas, así mismo se midieron las distancias interplanares para obtener el plano preferencialmente obtenido en los catalizadores bimetálicos másicos

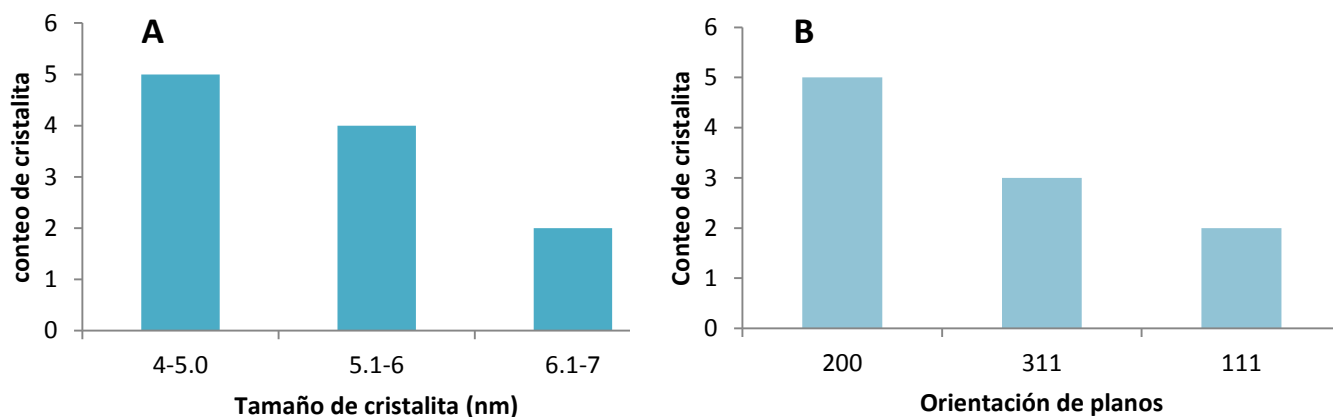


Figura 3.12 Histograma de frecuencias de la micrografía de la Figura 3.11 del catalizador másicos bimetálico 4RTC A) Tamaño de cristallita, B) Orientación de planos

En la Figura 3.12 se observan los histogramas de frecuencias de la micrografía de la Figura 3.11 en el que se muestra una clara tendencia del tamaño de grano presente en el catalizador másico bimetálico de RT con la relación atómica de Ti/Ru igual a 0.4 el cual se encuentra en el rango de 4 a 5 nanómetros con un plano orientado preferentemente 200 lo cual corrobora lo anteriormente expuesto.

A continuación se presenta un mapeo que se realizó a una partícula del mismo catalizador bimetálico de RT con una relación atómica de Ti/Ru de 0.4 con el fin de analizar la dispersión de los elementos que se encuentran presentes dentro del catalizador, los resultados se muestran a continuación.

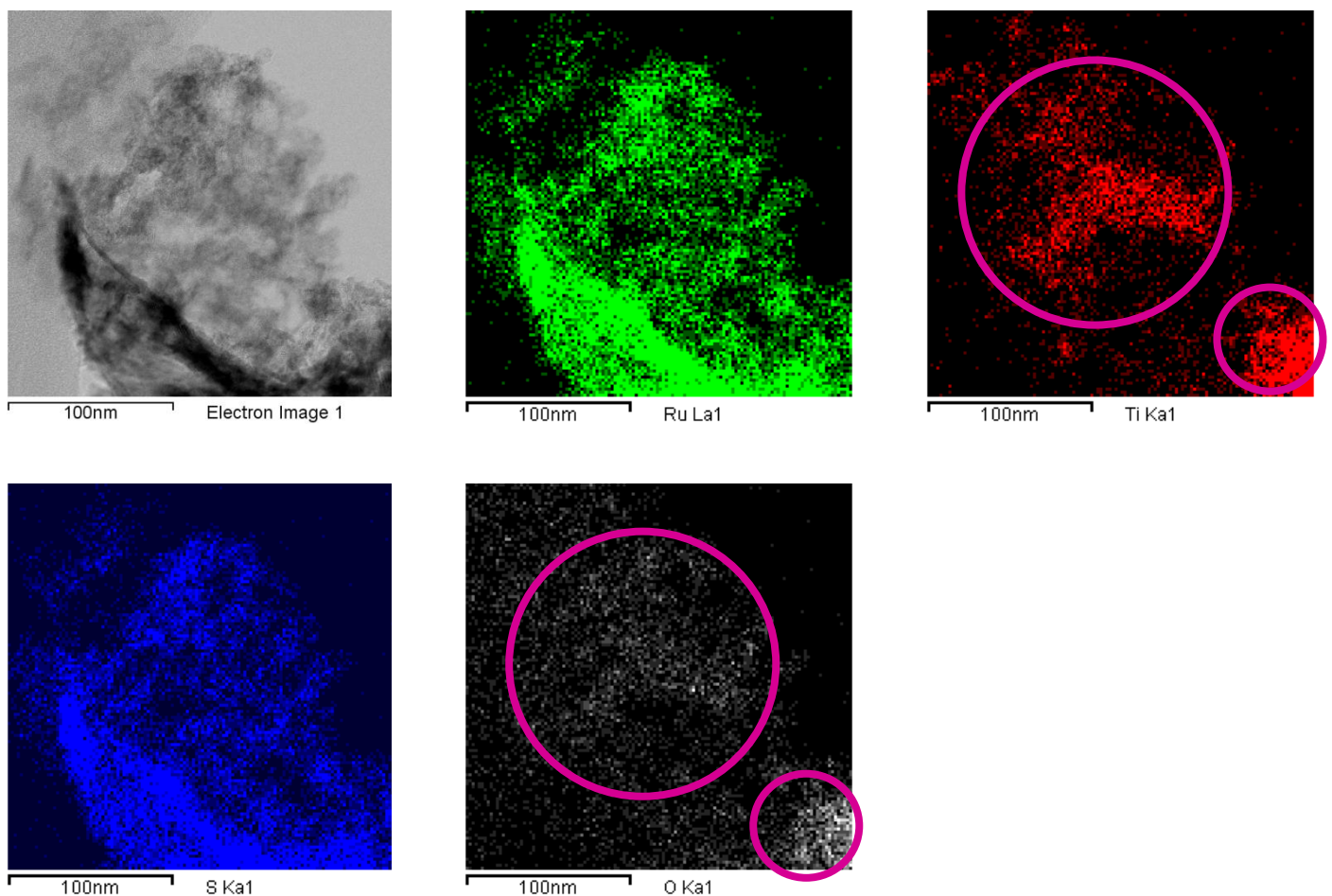
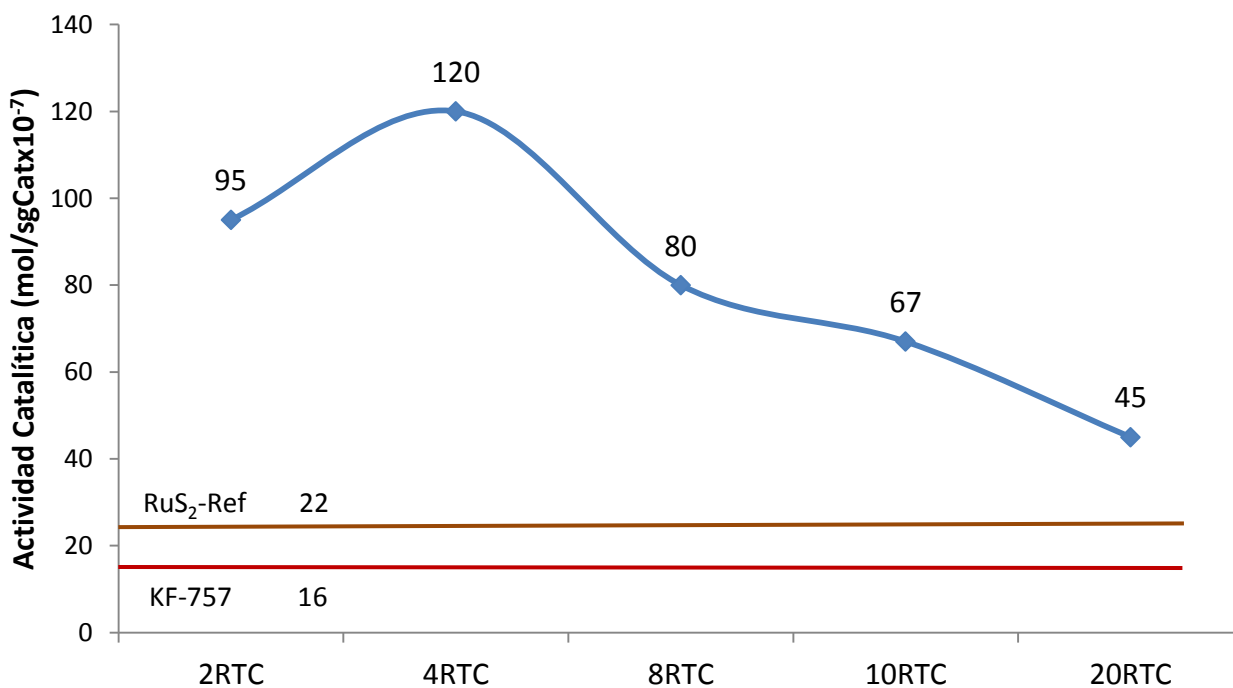


Figura 3.13 Mapeo elemental por energía dispersiva del microscopio electrónico de transmisión del catalizador másico bimetálico 4RTC

En la Figura 3.13 se observa el mapeo elemental en el cual el Rutenio se ve claramente bien sulfurado confirmando los resultados obtenidos por microscopia electrónica de barrido, a la vez que se aprecia el titanio presenta en dos formas; en forma de óxido de una manera segregada, resaltada por dos círculos, y también se observa el titanio distribuido sobre toda la partícula llevando a la idea de que parte del mismo se encuentra funcionalizado con el rutenio.

Con el fin de obtener una evaluación catalítica los catalizadores con diferentes relaciones atómicas de Ti/Ru se sometieron a una reacción de HDS con la molécula modelo DBT, los resultados obtenidos se muestran en la siguiente figura.



En la Figura 3.14 se presenta un resumen de todas las actividades catalíticas de los catalizadores bimetálicos de titanio rutenio que se sintetizaron en esta etapa, además se grafica dos catalizadores de referencia con el fin de realizar algunas comparaciones, el RuS₂-Ref y el KF-757, este último es un catalizador comercial STARS.

Los catalizadores sintetizados presentan una alta actividad catalítica muy superior a los catalizadores comerciales y al catalizador de rutenio de referencia, se observa que la relación atómica Ti/Ru de 0.4 fue la más activa, en comparación del catalizador comercial esta relación es 7.5 veces más activa y en cuanto al catalizador de sulfuro de rutenio de referencia este es 5.5 veces más activo, es importante considerar que el catalizador de sulfuro de rutenio másico no contiene titanio en su composición se puede observar el efecto promocional del titanio en todos los materiales. También se atribuye este comportamiento a las buenas propiedades que este material presento a lo largo de toda su caracterización, como lo son: una buena área superficial con buena distribución de tamaño de poro, cristales pequeños de alrededor de 4 a 5 nm y una adecuada sulfuración.

A pesar de que la actividad catalítica disminuye al aumentar el contenido de titanio, resulta de mucho interés el catalizador Ti/Ru igual a 2.0 el cual es un catalizador con alto contenido de titanio, y su actividad es aun 3 veces mejor que el catalizador comercial KF-757 y 2 veces más que el catalizador de sulfuro de rutenio de referencia el cual fue sintetizado por métodos tradicionales.

En la Tabla 3.5 se presentan la selectividad de los catalizadores sintetizados, la cual tiene una tendencia marcada hacia la ruta de HDS y no se ve afectada significativamente por la parencia y aumento del titanio en los catalizadores.

Tabla 3.5 Selectividad de los catalizadores másicos bimetalicos

Catalizador	Selectividad HYD/HDS
2RTC	0.28
4RTC	0.35
8RTC	0.30
10RTC	0.35
20RTC	0.36

En base a los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización se concluye que los materiales son altamente activos y selectivos para HDS en todos los casos, sin embargo para las etapas subsecuentes del presente trabajo de investigación se seleccionaron dos relaciones atómicas de Ti/Ru de 0.4 y 2.0; la primera relación es seleccionada por su alta actividad catalítica, debido a que es la que presenta la actividad catalítica más alta de toda la serie y la segunda es por el interés de estudio que posee debido a que contiene la relación de Ti/Ru mayor de toda la serie y su actividad catalítica es superior a los dos materiales de referencia.

3.2. Etapa II y Etapa III. Catalizadores de Ru promovidos con Ti soportados sobre Kit-6 y Catalizadores de Ru soportados sobre Kit-6 modificado con Ti.

Los catalizadores bimetálicos máxicos con relación atómica de Ti/Ru igual a 0.4 y 2.0 se soportaron de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.1.3.4, debido a que estos catalizadores son soportados se adiciona el final del nombre la nomenclatura de acuerdo a la sección 2.2 para identificar el porcentaje de fase activa en el soporte y la presencia de titanio como modificador de superficie en el soporte KIT-6 para algunos catalizadores, con el fin de determinar sus propiedades catalíticas, una vez sintetizados son caracterizados por diversas técnicas de caracterización.

3.2.1. Precursores de Ru Promovidos con Ti soportados sobre KIT-6 y KIT-6 modificado con Ti.

Con el fin de analizar la descomposición de los complejos precursores bimetálicos soportados y monometálicos soportados a continuación se presenta el análisis termogravimétrico.

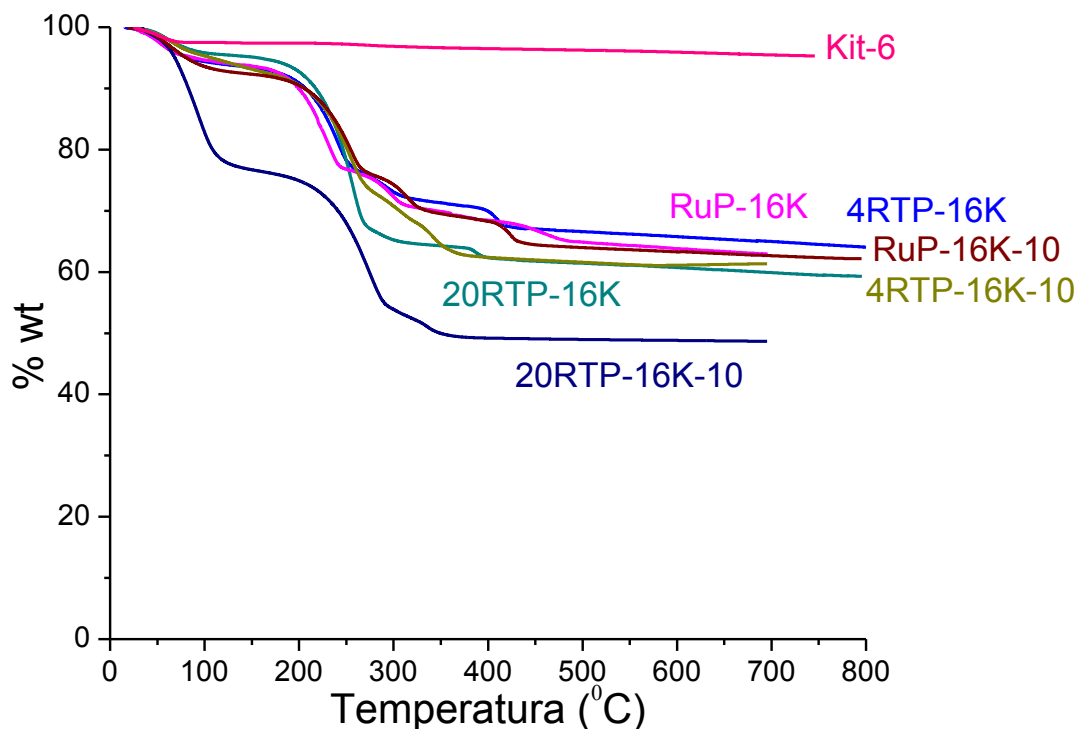


Figura 3.15 Análisis Termogravimétrico de los complejos precursores soportados.

En la Figura 3.15 se muestra la descomposición de los complejos precursores bimetálicos soportados, además se añade la descomposición del soporte KIT-6 sin modificar para efectos de comparación y se agrega la descomposición de un complejo precursor monometálico de rutenio soportado sobre KIT-6 y KIT-6 modificado (RuP-16K y RuP-16K-10).

Se observa una tendencia en la descomposición de los precursores que cuentan con la modificación en el soporte, los cuales presentan un mayor porcentaje en peso de materia volátil comparados con los precursores soportados que no cuentan con titanio en el soporte, dicho comportamiento se presenta en los precursores bimetálicos soportados y en el precursor monometálicos soportado esto se atribuye a que los precursores con titanio en la superficie del soporte toman más humedad.

En cuanto a la comparación del precursor bimetálico y monometálico estos presentan las caídas en las mismas temperaturas que la descomposición estudiada en la sección anterior para los complejos precursores másicos (sección 3.1), esto se debe a que se emplea el mismo complejo precursor, dicho resultado confirma que el complejo precursor no sufre modificación alguna por el proceso de impregnación empleado.

La pérdida total de los complejos precursores soportados es de aproximadamente del 75 al 60% en peso a excepción del precursor bimetálico soportado con modificación en el soporte con la relación atómica de Ti/Ru igual a 2.0, esta pérdida se atribuye a que se desea obtener un catalizador con una carga de fase activa del 16% en peso, de acuerdo a el análisis de los complejos precursores másicos de la sección 3.1, dichos complejos precursores cuentan con aproximadamente un acomplejamiento del 80% en peso, se realiza un cálculo estequiométrico con el fin de que al momento de someter el complejo precursor al proceso de activación este cuente con la relación en porcentaje en peso deseada de fase activa, presentando una pérdida menor a comparación de los complejos precursores másicos y una pérdida superior al 16% en peso.

Por difracción de rayos X se obtuvieron los difractogramas de los precursores complejos bimetálicos y monometálicos soportados sobre KIT-6 y KIT-6 modificado con Titanio con el fin de analizar el comportamiento cristalino de los mismos, los resultados se discutirán a continuación.

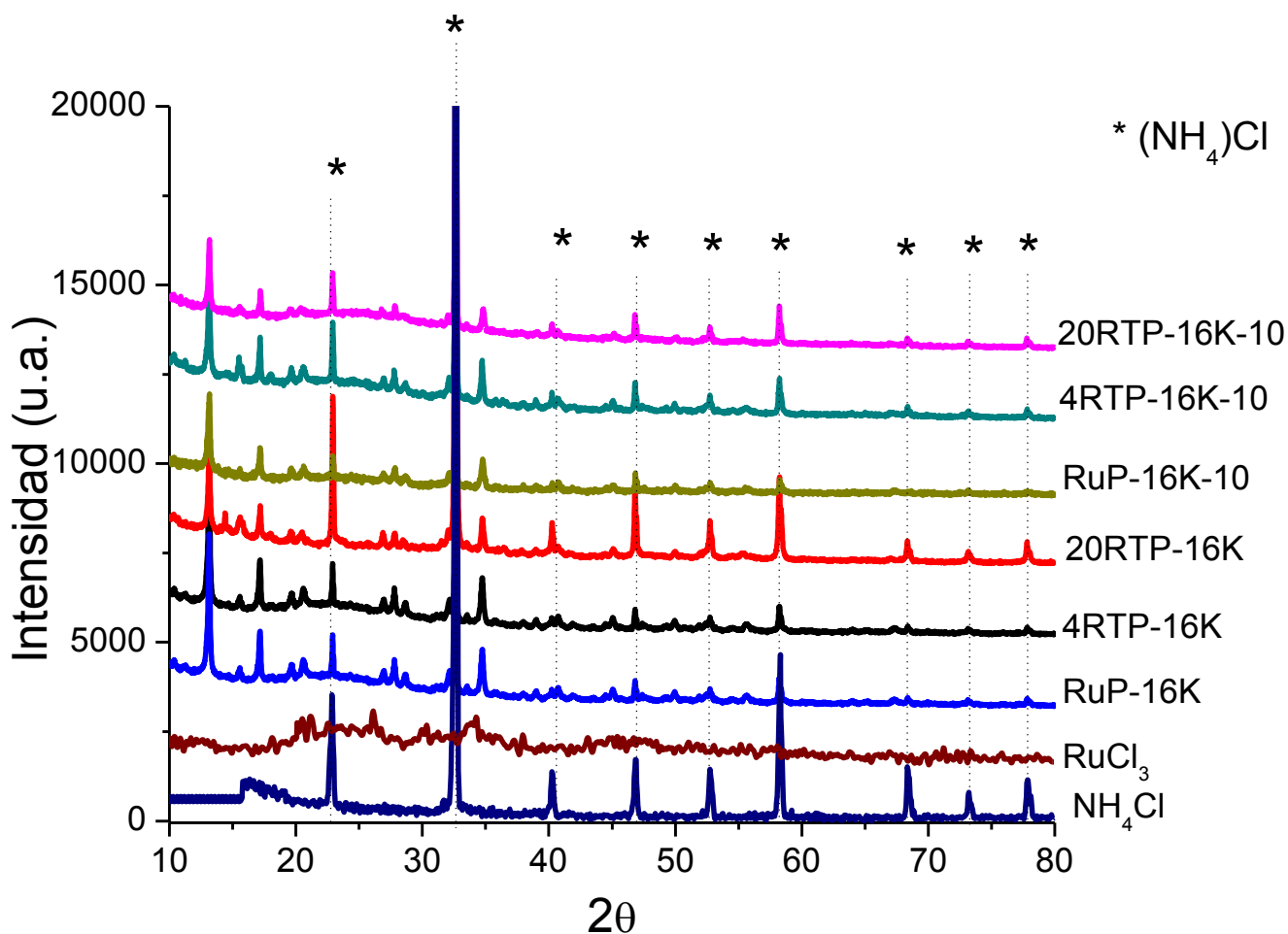


Figura 3.16 Difractogramas de precursores complejos soportados sobre KIT-6 y KIT-6 modificado con Ti.

En la Figura 3.16 se observan los difractogramas altamente cristalinos de los complejos precursores bimetálicos soportados y de los complejos precursores monometálicos soportados, su alta cristalinidad se debe en su mayoría a la presencia de cloruro de amonio como agente acomplejante, que como se discutió en la sección 3.1 este forma aproximadamente el 65% en peso de los complejos precursores bimetálicos, sin embargo la intensidad en los picos de los espectros que presentan en los complejos precursores bimetálicos y monometálicos de las señales asociadas al cloruro de amonio

son diferentes, esto se atribuye a la presencia de titanio en el complejo precursor, además se puede resaltar que como se vio por la técnica de TGA en la sección 3.3 los complejos precursores bimetálicos de Titanio se acomplejas diferentes que el complejo precursor monometálicos de rutenio, esto es debido a que sus picos característicos que se encuentran en 13.06, 14.38, 15.66, 17.06, 19.53, 20.45, 26.94, 27.72, 28.64 34.67 2θ van disminuyendo en intensidad conforme se agregar titanio en el complejo precursor, dicho comportamiento es congruente con el comportamiento de los precursores másicos reforzando lo anteriormente expuesto en TGA, la metodología de soportado no causa un cambio en la naturaleza del complejo precursor.

Se debe recordar que los precursores presentados en la Figura 3.16 son precursores soportados sobre una matriz de óxido de silicio amorfa, la curva característica del material amorfo no es visible para dicho difractograma debido a que sus conteos son muy pocos a comparación con la intensidad de los picos cristalinos que se observan en el difractograma.

3.2.2. Catalizadores de Ru promovidos con Ti soportados sobre KIT-6 y KIT-6 modificado con Ti.

En la presente sección se detallara las propiedades de los catalizadores bimetálicos soportados de Rutenio-Titanio obtenidos a partir de la activación de los complejos precursores bimetálicos de RT que se analizaron a detalle en la sección anterior, dicha activación se realizó en un horno tubular con una

descomposición controlada bajo una atmosfera de H_2S pura a una temperatura de $400^{\circ}C$.

A continuación se presenta una micrografía obtenida por el microscopio electrónico de barrido del catalizador soportado 20RTC-16K con el fin de analizar su morfología

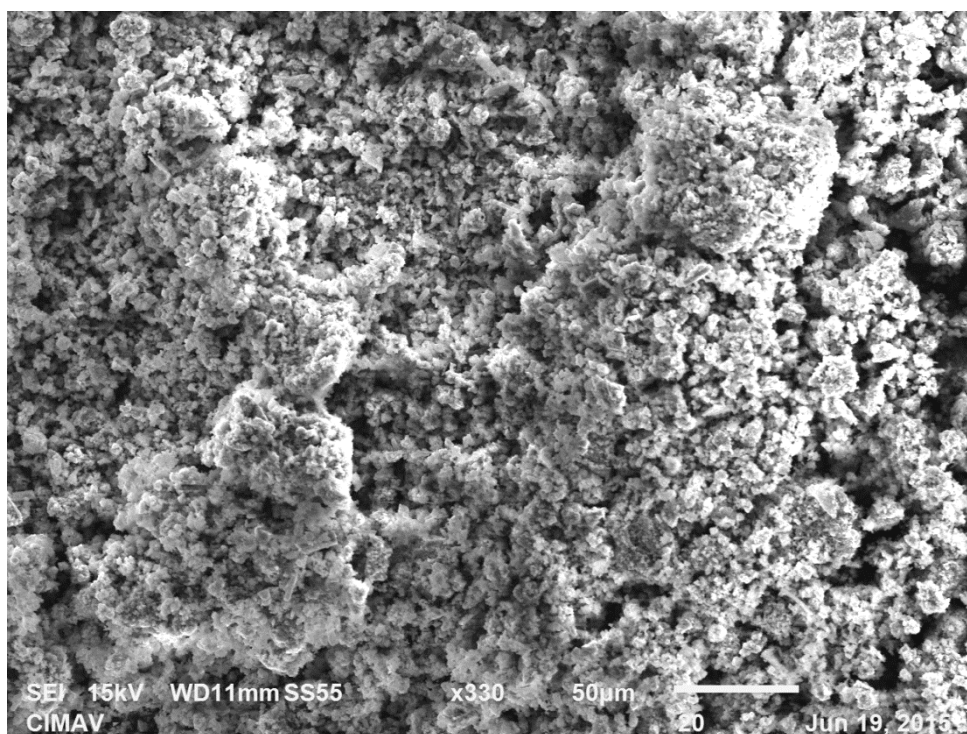


Figura 3.17 Micrografía del microscopio electrónico de barrido del catalizador 20RTC-16K

En la Figura 3.17 se observa la micrografía obtenida por el microscopio electrónico de barrido mediante la señal de electrones secundarios con los cuales solo se puede observar morfología, su morfología se observa como pequeñas partículas aglomeradas que forman una estructura porosa, presentando esta morfología para todos los catalizadores estudiados en esta

etapa de investigación esto se atribuye a la naturaleza del soporte, sin embargo no se puede dar más detalle debido a la magnificación de la micrografía.

Los catalizadores bimetálicos y monometálicos soportados son analizados por XRD con el fin de determinar la estructura cristalina y posibles fases presentes en el catalizador, los resultados y su discusión se presentan a continuación.

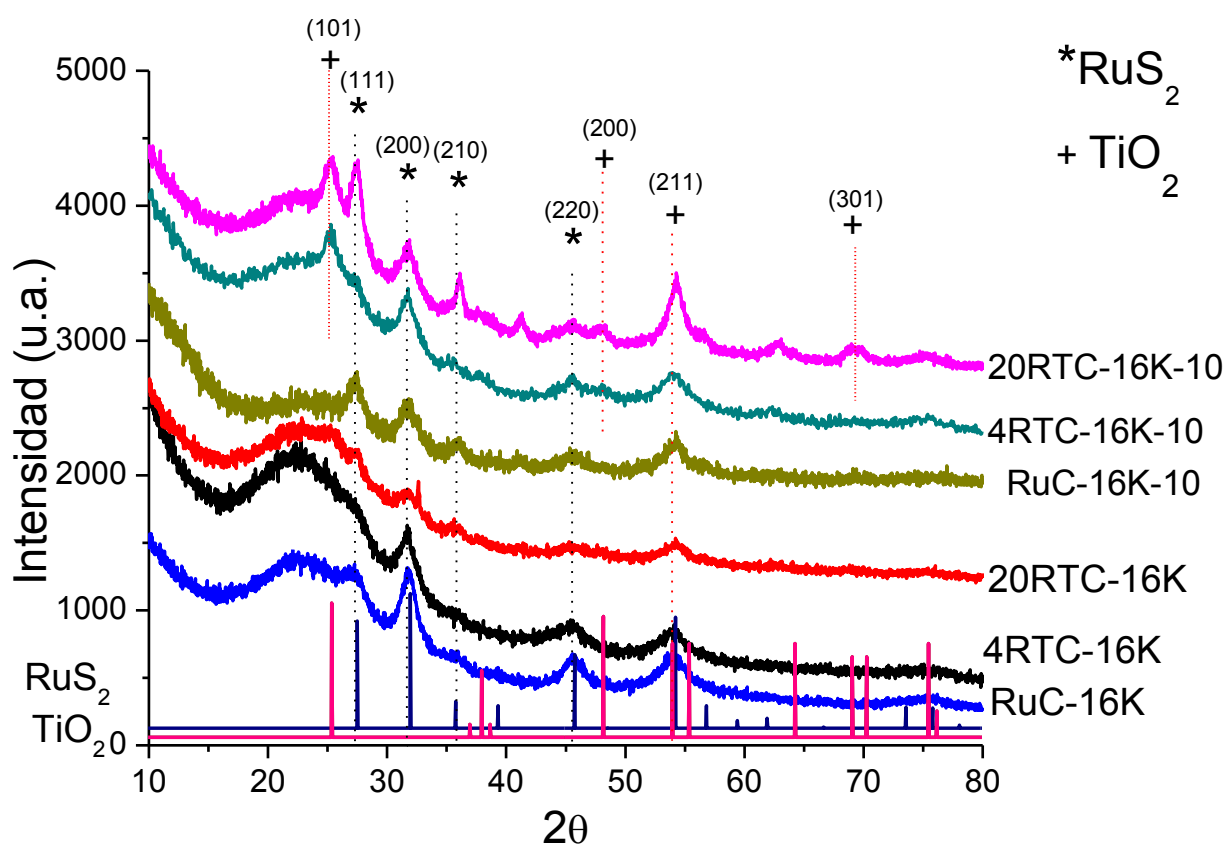


Figura 3.18 Difractogramas de los catalizadores bimetálicos y monometálicos soportados sobre KIT-6 y KIT-6 modificado con Ti

En la Figura 3.18 se muestran los difractogramas de los catalizadores bimetálicos y monometálicos soportados sobre KIT-6 (-16K) y KIT-6 modificado con titanio (-16K-10), los catalizadores muestran la curva característica del material mesoporoso del óxido de silicio la cual es una curva característica de

los materiales amorfos, además muestran las fases del sulfuro de rutenio con picos de base ancha esto indica la presencia de cristales pequeños lo cual es altamente deseable debido a que ello es indicativo de un gran número de sitios activos disponibles para HDS que se corroborará por microscopía electrónica de transmisión y el método de refinamiento Rietveld más adelante, esta forma de picos también la presentan las señales asociadas a la fase del óxido de titanio la cual se observa más marcada para los materiales que tienen titanio en el soporte, lo cual es indicativo de segregación del óxido de titanio.

El tamaño de cristalita pequeño es muy deseable en los catalizadores debido a que esto es indicativo de una gran cantidad de sitios activos esto debido a que el crecimiento cristalino se da en muchos cristales pequeños, esto sumado con una buena dispersión de la fase activa sería indicativo de un catalizador altamente activo para HDS, para corroborar el tamaño de cristalita se realiza un refinamiento por el método Rietveld el cual se parte del ajuste de un difractograma teórico simulado contra un difractograma experimental ajustando los parámetros con el fin de obtener información detallada del difractograma experimental, los resultados y su discusión se presentan a continuación.

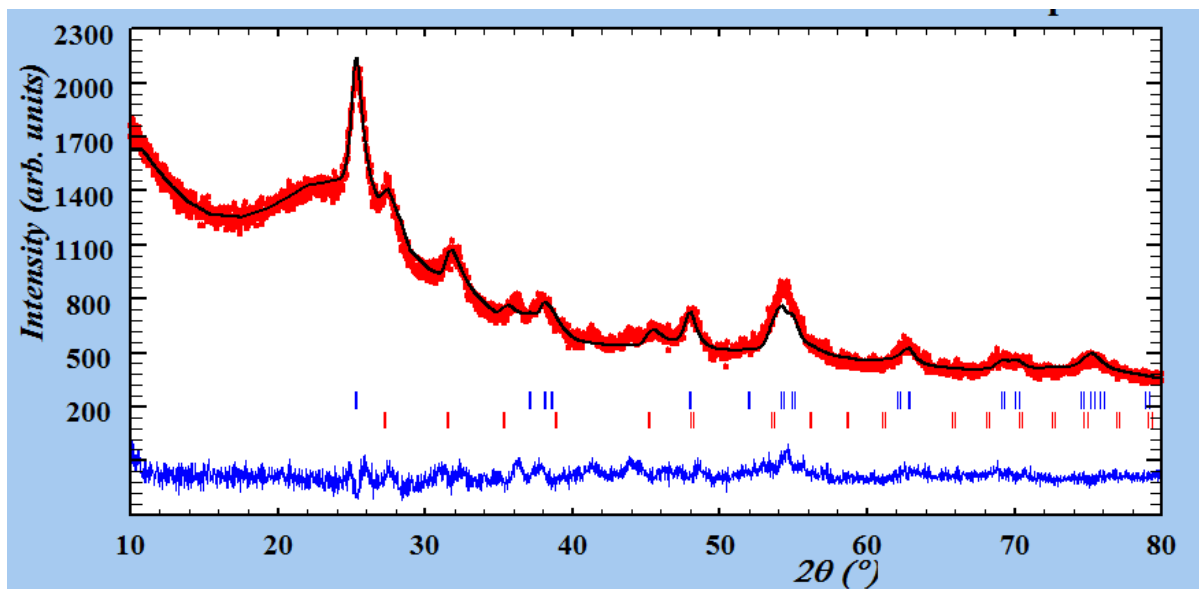


Figura 3.19 Difractograma refinado por el método Rietveld del catalizador 20RTC-16K-10

En la Figura 3.19 se muestra el difractograma refinado por el método Rietveld del catalizador 20RTC-16K-10 en el cual se presenta una mayor intensidad de las señales asociadas al óxido de titanio; después del refinamiento de la señal se obtiene el tamaño de cristalita, los resultados muestran cristales de sulfuro de rutenio del tamaño aproximado de 45Å, y cristales de óxido de titanio con un tamaño de cristalita de aproximadamente 67Å reforzando lo anteriormente planteado por el análisis de difracción de rayos X en el cual se esperaban cristalitas pequeñas debido a la forma de los picos del resto del difractogramas de todos los catalizadores.

Con el fin de corroborar lo arrojado por el refinamiento del difractograma por el método Rietveld se realiza un estudio por microscopia electrónica de transmisión que se muestra a continuación.

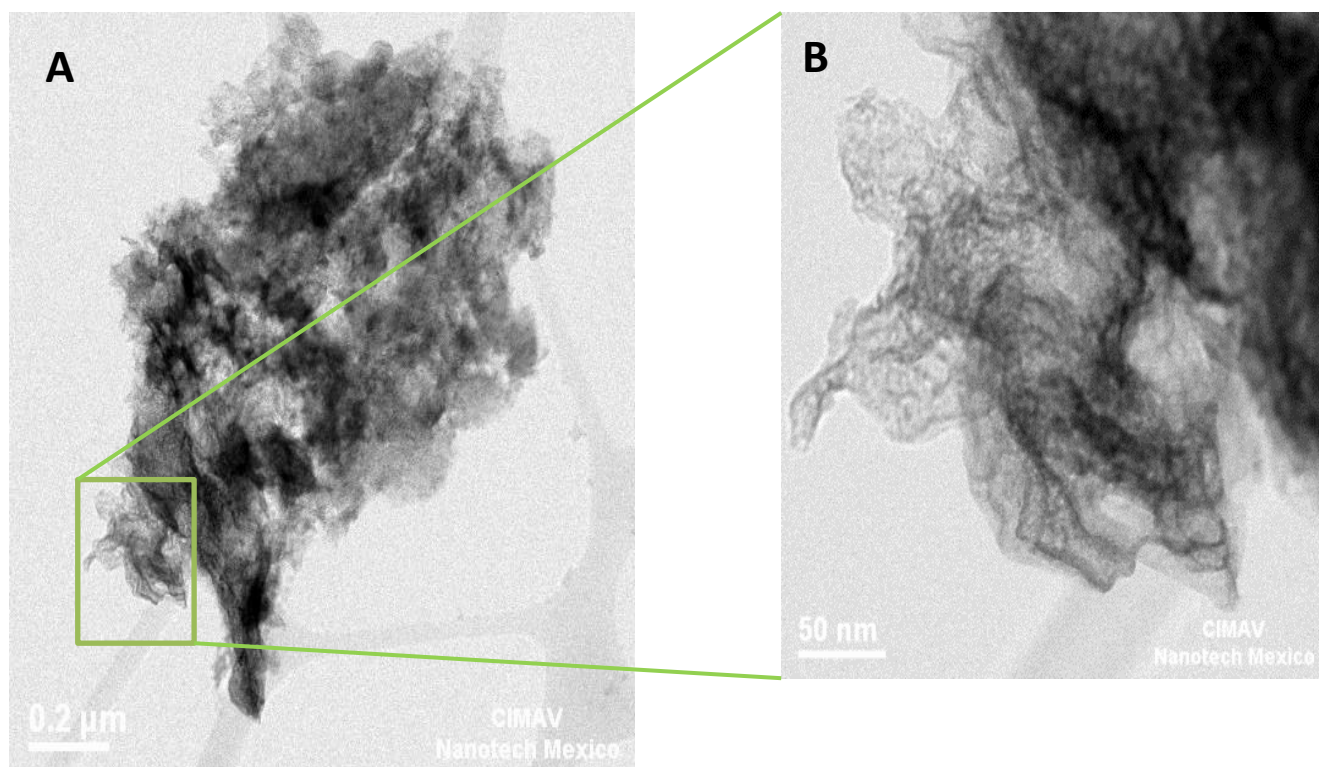


Figura 3.20 Micrografías del microscopio electrónico de trasmisión del catalizador 20RTC-16K-10 A) Morfología de una partícula a 0.2 μ B) Acercamiento a una magnificación de 50 nm.

En la Figura 3.20 se muestran dos micrografías a diferentes magnificaciones de una misma partícula del catalizador 20RTC-16K-10, en la figura 3.19 A se aprecia una morfología del catalizador en la cual se observa morfología de estructura porosa en forma de láminas, esta morfología también se observó en los catalizadores bimetalicos másicos que se discutieron en la sección 3.3, en la Figura 3.20 B se observar una imagen a mayores aumentos, donde se puede apreciar claramente las láminas las cuales se forman a partir de crecimientos en diferentes como se observó en los catalizadores másicos bimetalicos, para determinar el tamaño de cristal y como se encuentran distribuidos se realizó una imagen de resolución atómica que se muestra en la Figura 3.21.

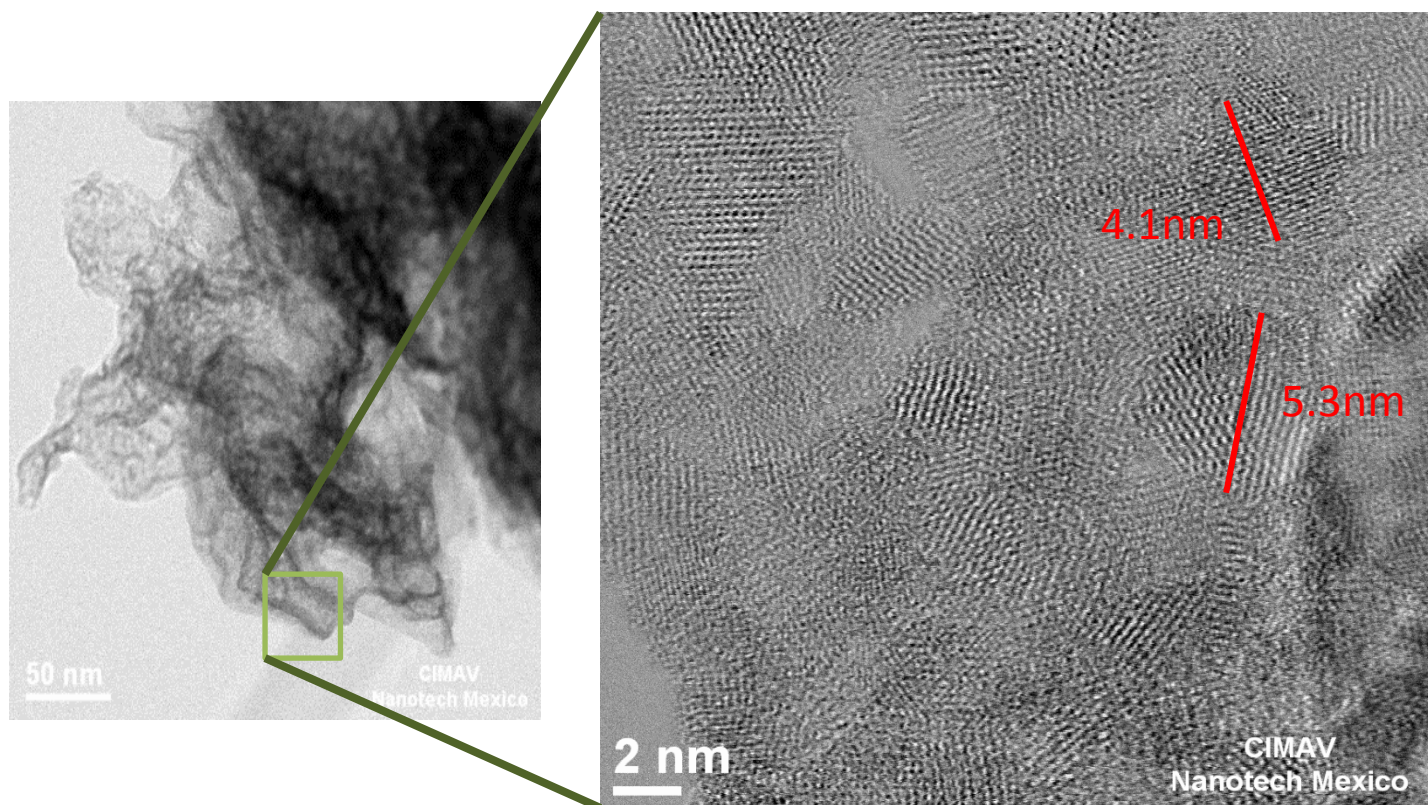


Figura 3.21 Micrografías del microscopio electrónico de transmisión del catalizador 20RTC-16K-10 A) Micrografía a una magnificación de 50 nm de una partícula B) Acercamiento a una magnificación de 2 nm

En la Figura 3.21 se observan un acercamiento de la morfología en forma de láminas (Figura 3.21B) la cual muestra cristalitas del tamaño aproximado de 4 a 5 nm, lo anterior coincide con el análisis realizado por difracción de rayos X, además el crecimiento de grano se aprecia en diferentes direcciones, donde el plano preferencial (200) indexado con las distancias interplanares obtenidas de la medición en la imagen.

Los sitios activos para HDS se atribuyen al crecimiento de los granos cristalinos de sulfuro de rutenio, como se puede corroborar estos cristales se encuentran en tamaño del orden de nanómetros, en diferentes direcciones

dando lugar a una gran cantidad de sitios activos para HDS, con el propósito de identificar de manera más precisa la forma en la que están distribuidos los elementos dentro del catalizador se realizó un mapeo de energía dispersiva de los elementos que se muestra a continuación.

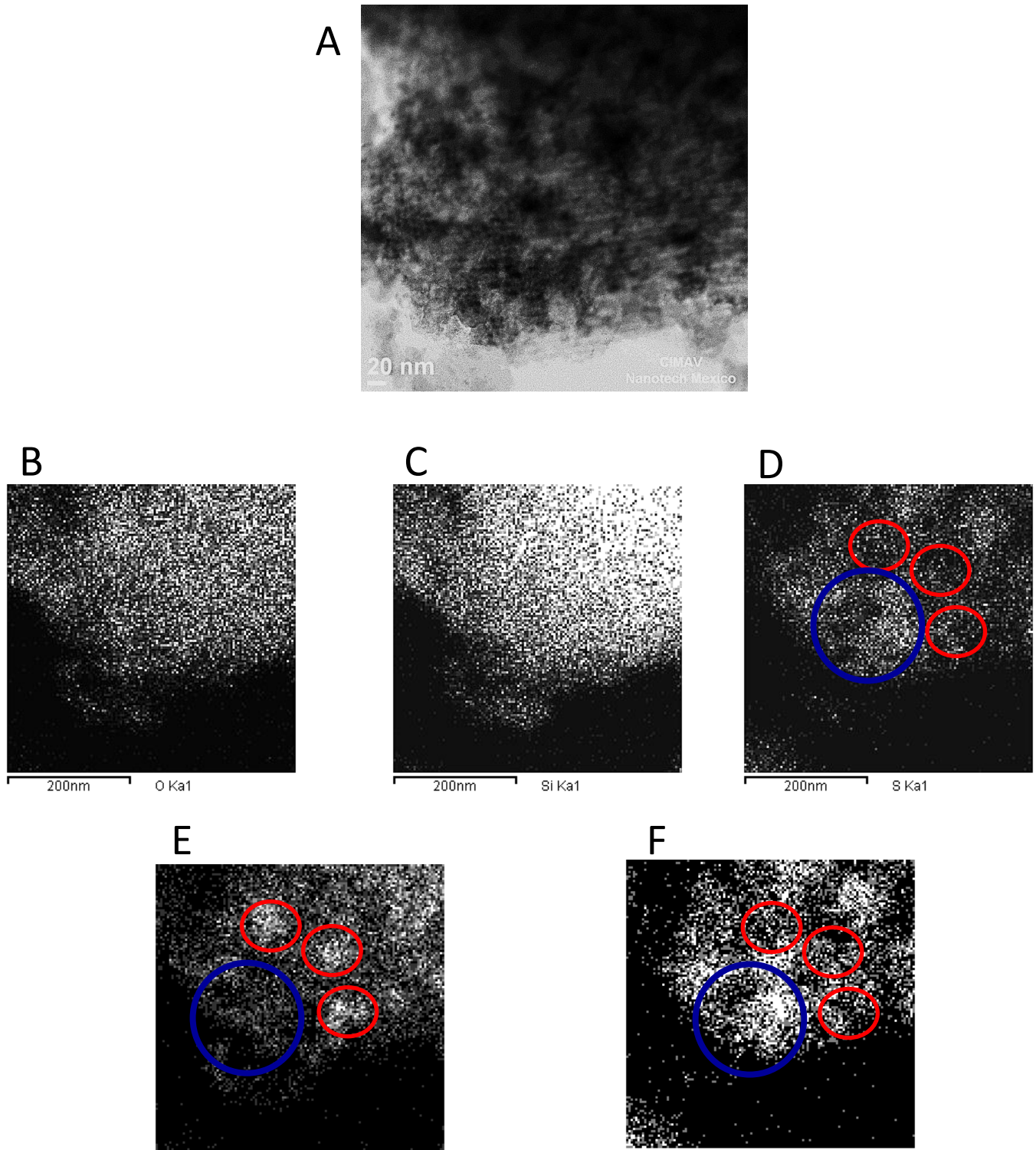


Figura 3.22 Mapeo por EDS del microscopio electrónico de transmisión del catalizador 20RTC-16K-10 A) Micrografía de la partícula mapeada a una magnificación de 20 nm. B) Mapeo de oxígeno. C) Mapeo de silicio. D) Mapeo de azufre. E) Mapeo de titanio. F) Mapeo de rutenio.

En la Figura 3.22 A. se observa una partícula del catalizador 20RTC-16K-10 en la cual se distingue la estructura ordenada del soporte KIT-6, además se puede apreciar la presencia correspondiente a la carga de metales en el catalizador, con el fin de conocer la distribución de los mismos se realiza un mapeo que muestra los diferentes elementos; oxígeno (Figura 3.22B) y silicio (Figura 3.22C) que son los responsables del soporte KIT-6 el cual es un material mesoporoso de óxido de silicio encargado de mejorar las propiedades mecánicas al catalizador.

Las Figuras 3.22 D, E y F son los mapeos correspondientes al azufre, titanio y rutenio respectivamente, en estas imágenes se resaltan tres círculos pequeños con el fin de explicar lo siguiente: parte del titanio se encuentra segregado, reforzando lo anteriormente expuesto por rayos X, debido a que en la imagen 3.22 E se pueden apreciar tres puntos más brillantes, indicativo de una mayor concentración de titanio, encerrados en círculos pequeños, los cuales si se observan en la imagen 3.22 F y 3.22 D estos no se encuentran sulfurados ni en dentro de la estructura del rutenio, debido a que se ven pobremente iluminado, se asume que el titanio se encuentra en su forma oxidada. Por el otro lado en el círculo grande de la Figura 3.22E se observa poco iluminado, es decir, poca concentración de titanio en esa zona, por lo tanto en las Figuras 3.22F y 3.22D se encuentra esa zona con gran iluminación atribuyendo que el rutenio se encuentra en su forma sulfurada y una pobre concentración de titanio.

Para realizar un estudio de las propiedades texturales de los catalizadores se realiza un estudio de fisisorción de nitrógeno por el método BET que se presenta a continuación.

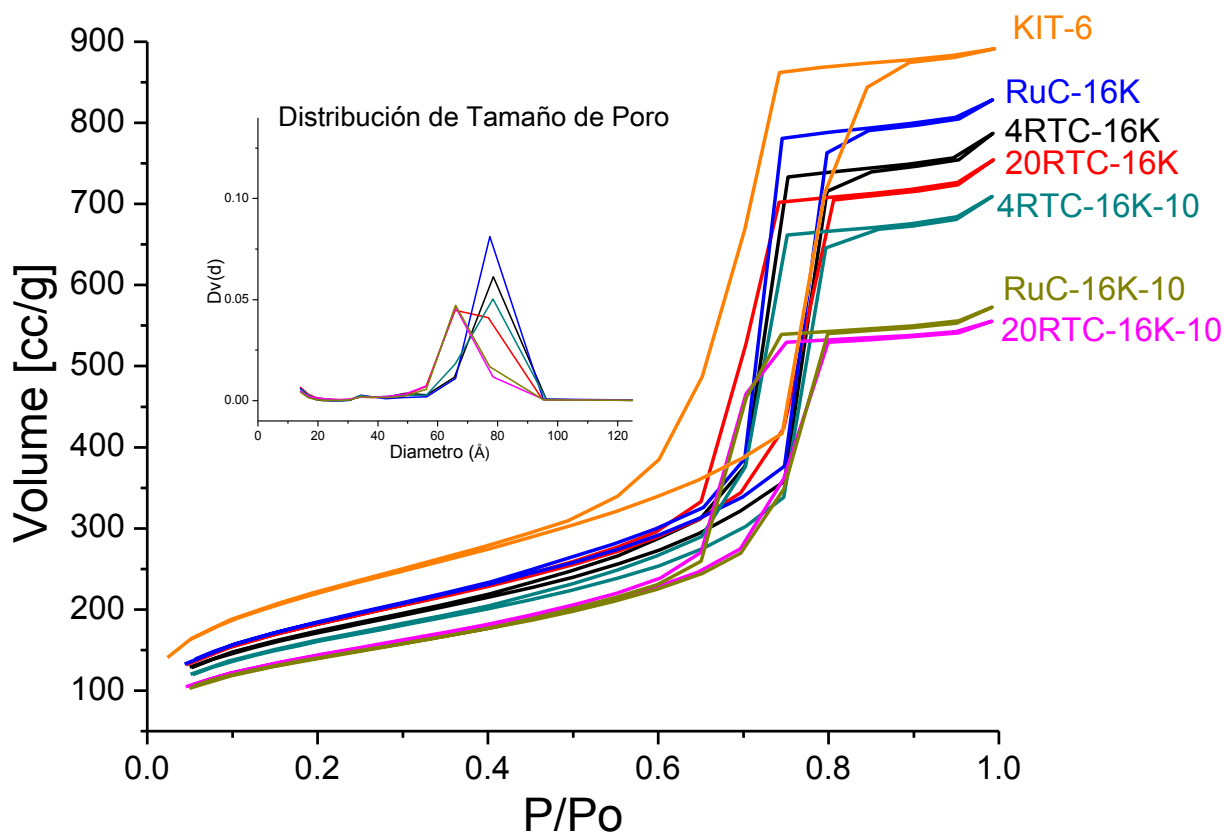


Figura 3.23 Isotherma de adsorción desorción de los catalizadores soportados sobre KIT-6 y KIT-6 modificado con titanio.

En la Figura 3.23 se presenta la isoterma de adsorción desorción de los catalizadores soportados sobre KIT-6 y KIT-6 modificado con titanio, además se añade la isoterma del KIT-6, en todos los casos se presentan isothermas del tipo IV características de los materiales mesoporosos con una distribución de tamaño de poro de entre 60 y 90Å, tamaño que no presenta impedimento para

una correcta difusión de la molécula modelo DBT para HDS que cuenta con un tamaño aproximado de 9.5Å.

Además se puede observar una tendencia en la cual los materiales que cuentan con la modificación del titanio en la superficie presentan un volumen de poro menor, para discutir dicha tendencia con respecto al área superficial a continuación se presenta el análisis de la misma.

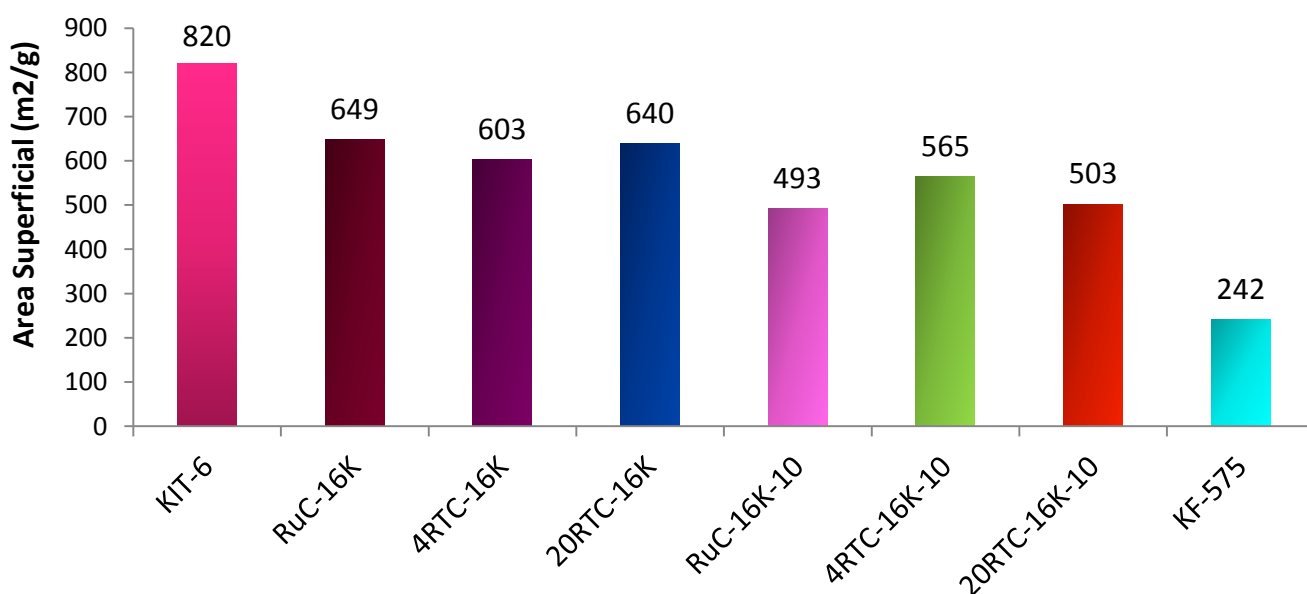


Figura 3.24 Área Superficial de los catalizadores soportados sobre KIT-6 y KIT-6 modificado con titanio.

En la Figura 3.23 se presenta el área superficial de los catalizadores soportados sobre KIT-6 y KIT-6 modificado con titanio, además se añade el área superficial del KIT-6 y del catalizador soportado comercial STARS KF-575, como es evidente los catalizadores sintetizados para el presente trabajo de investigación presentan un área superficial dos veces mayor en el peor de los casos en comparación al catalizador comercial, sin perder gran área después

de ser impregnados con la fase activa en comparación con el material KIT-6, lo cual es indicativo de una buena dispersión de la fase activa la cual es altamente deseable debido a que deja una gran cantidad de sitios activos dispuestos para HDS. Los catalizadores que pierden más área son los catalizadores que cuenta con titanio como modificador de la superficie corroborando la tendencia observada en la Figura 3.22, sin embargo esta pérdida no es significativa.

En base a las características obtenidas en los catalizadores bimetálicos soportados del presente trabajo de investigación, los cuales presentan las fases cristalinas de sulfuro de rutenio y óxido de titanio en forma de cristalitas muy pequeñas bien dispersas sobre un soporte mesoporoso de alta área superficial y adecuada distribución y tamaño de poro se espera una alta actividad catalítica de los mismos la cual se presenta y discute a continuación.

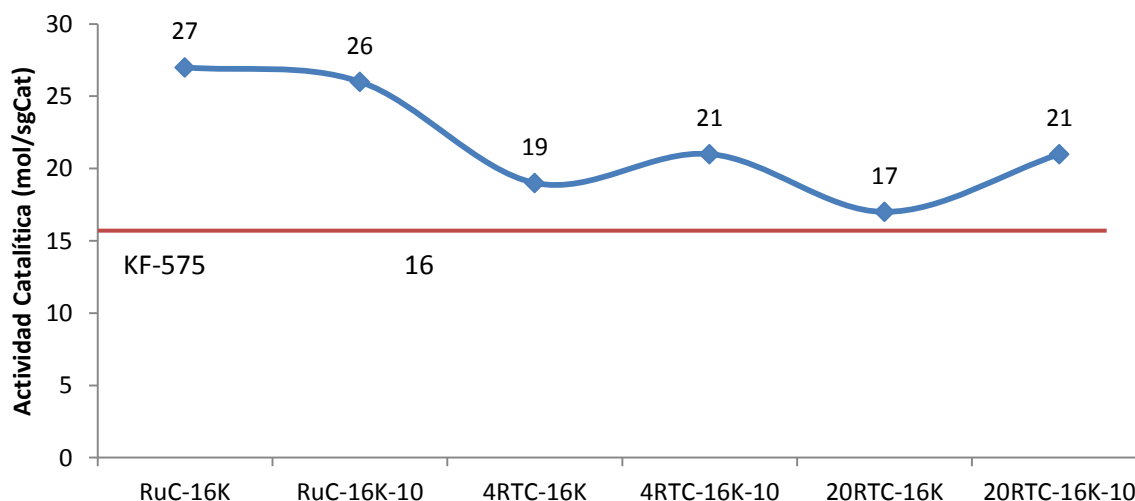


Figura 3.25 Actividad Catalítica de los catalizadores soportados sobre KIT-6 y KIT-6 modificado con titanio

En la Figura 3.25 muestra un resumen de la actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre KIT-6 y KIT-6 modificado con titanio, para los catalizadores monometálicos de rutenio es visible que la adición de titanio como modificador de superficie no presenta un cambio en la actividad catalítica, así como también no existe un cambio significativo en la selectividad la cual indica un camino preferencial hacia la ruta de HDS (Tabla 3.6).

Tabla 3.6 Selectividad de los catalizadores soportados sobre KIT-y KIT-6 modificado con titanio.

Catalizador	Selectividad HYD/HDS
RuC-16K	0.23
RuC-16K-10	0.34
4RTC-16K	0.37
4RTC-16K-10	0.34
20RTC-16K	0.32
20RTC-16K-10	0.34

Los catalizadores bimetálicos de rutenio y titanio soportados sobre KIT-6 y KIT-6 modificado con titanio son en todos los casos más activos que el catalizador de referencia comercial STARS KF-575, al igual que es evidente que la actividad catalítica es superior para los catalizadores que cuentan con titanio como modificador de superficie, este incremento es más marcado para el catalizador que tiene una relación atómica de Ti/Ru igual a 2.0, la selectividad no se ve afectada por el aumento de titanio en los catalizadores (Tabla 3.6); con el fin de observar el efecto promocional del titanio sobre los catalizadores a continuación se presenta la actividad catalítica específica con respecto a la fase activa.

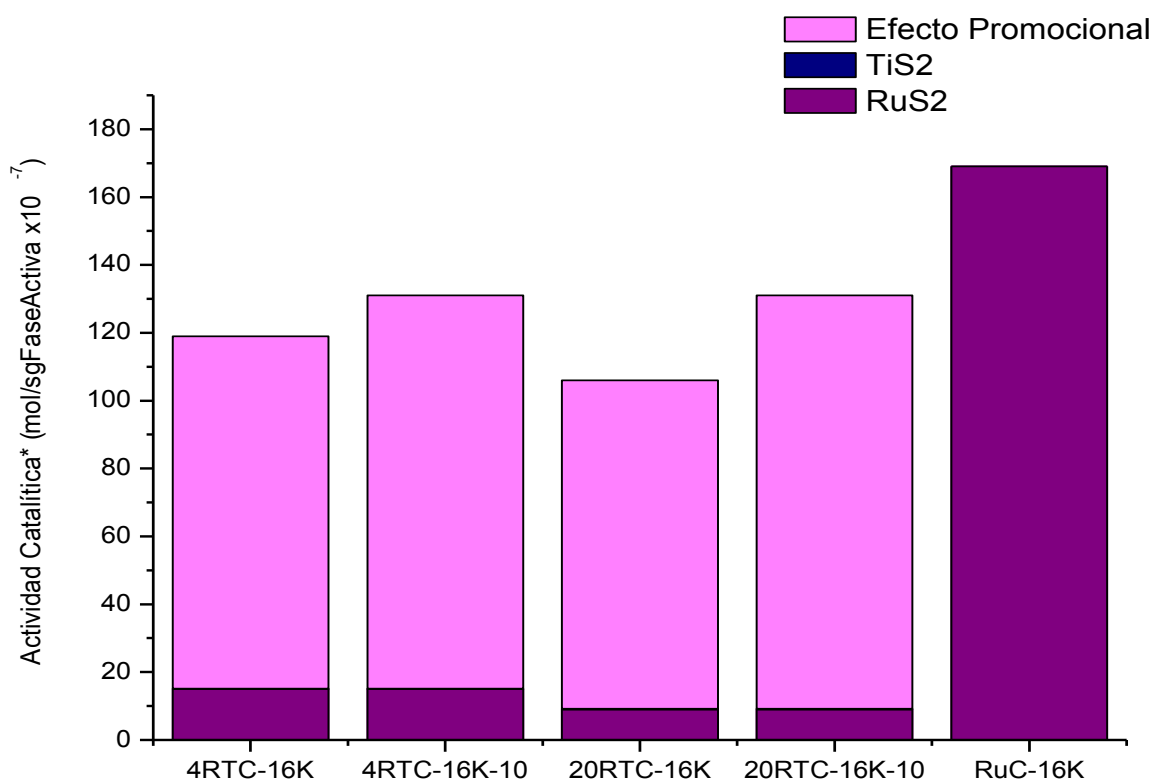


Figura 3.26 Actividad catalítica específica respecto a la fase activa de los catalizadores soportados sobre KIT-6 y KIT-6 modificado con titanio

En la Figura 3.26 se muestra la actividad catalítica específica con respecto a la fase activa de los catalizadores soportados sobre KIT-6 y KIT-6 modificado con titanio, este gráfico está construido por la actividad catalítica específica con respecto al rutenio, las barras se conforman de tres elementos:

- Inferior (morado): la actividad catalítica por gramo de catalizador correspondiente a la presencia del sulfuro de rutenio.
- Media (azul). La actividad catalítica por gramo de catalizador correspondiente a la presencia de sulfuro de titanio.
- Superior (rosa). El efecto promocional atribuido a la presencia de óxido de titanio en los catalizadores.

La suma de estas tres es igual a la actividad catalítica específica con respecto a la fase activa, se realiza este gráfico con el fin de resaltar la actividad catalítica que tendrían por separado las fases que se encuentran presentes en el catalizador y enfatizar que la presencia del titanio, como óxido de titanio, presenta un efecto promocional.

Para los catalizadores soportados con la relación atómica Ti/Ru de 0.4 tienen una presencia de sulfuro de rutenio en su composición del 13% en peso, la actividad del sulfuro de rutenio correspondiente para ese porcentaje en peso es de $15 \text{ mol/s} \cdot \text{gRuS}_2$, esta actividad es calculada a partir de un catalizador másico de sulfuro de rutenio sintetizado con el fin de realizar esta comparación, sumada la actividad correspondiente al sulfuro de titanio $0.15 \text{ mol/s} \cdot \text{gTiS}_2$, esta actividad fue obtenida experimentalmente a partir de un óxido de titanio con el fin de comparación, esto daría una actividad catalítica de $15.15 \text{ mol/s} \cdot \text{gFaseActiva}$, debido a la presencia de titanio en la composición para el catalizador 4RTC-16K el cual no cuenta con modificante de titanio en la superficie del soporte su actividad catalítica específica respecto a la fase activa es de $119 \text{ mol/s} \cdot \text{gFaseActiva}$, esta actividad es superior a la suma anterior atribuyendo el incremento al efecto promocional que tiene el titanio sobre el catalizador, para el catalizador soportado sobre KIT-6 modificado con titanio en la superficie el efecto promocional es más marcado debido a que la actividad catalítica específica es de $131 \text{ mol/s} \cdot \text{gFaseActiva}$ atribuyendo a la presencia del óxido de titanio un aumento de 12 unidades.

Para los catalizadores soportados con una relación Ti/Ru de 2.0 el sulfuro de rutenio tiene una presencia del 9% en peso en el catalizador, la actividad catalítica correspondiente a este porcentaje de sulfuro de rutenio es de $9 \text{ mol/s} \cdot \text{gRuS}_2$, sin hacer modificación a la actividad catalítica correspondiente al sulfuro de titanio se tiene que la suma de las actividades catalíticas es de $9.15 \text{ mol/s} \cdot \text{gFaseActiva}$, para el catalizador 20RTC-16K se tiene una actividad catalítica específica respecto a la fase activa de $106 \text{ mol/s} \cdot \text{gFaseActiva}$, el aumento de la actividad catalítica específica aumenta 11.7 veces con respecto a la actividad catalítica total si se tuvieran las fases por separado. Para el catalizador 20RTC-16K-10 se tiene que la actividad catalítica específica con respecto a la fase activa de $131 \text{ mol/s} \cdot \text{gFaseActiva}$ la cual es 14.3 veces mayor en comparación a la actividad catalítica que se tendría por separado el efecto promocional del óxido de titanio es evidente en este material el aumento de 3 unidades la actividad al ser usado también como modificador de superficie en el soporte KIT-6.

Debido a lo anteriormente discutido, es evidente que la presencia del óxido de titanio en el catalizador bimetálico tiene un importante efecto promocional aumentando su actividad catalítica hasta 14 veces más, en base a la evidencia obtenida por las diferentes técnicas de caracterización en las diferentes etapas de investigación de este proyecto de tesis se propone que el modelo promocional que se lleva a cabo en estos catalizadores es el de contacto sinérgico en el cual la reacción se lleva cabo en la interface que se encuentra entre el sulfuro de rutenio (fase activa) y el óxido de titanio (promotor) en la cual ambas fases actúan en conjunto dándose un mecanismo

de reacción conocido como “mecanismo de control remoto”[10] de acuerdo a la teoría el sulfuro de rutenio es la fase activa del catalizador denominado “aceptor” y el óxido de titanio es la especie denominada “donadora” encargada de formar especies disociadas de hidrogeno H_{so} (spillover hydrogen species) que migran al aceptor donde se lleva a cabo la reacción de HDS[43].

Capítulo IV. Conclusiones y Trabajos Futuros.

4.1. Conclusiones.

- ✓ El método descrito por C. Ornelas se puede utilizar con modificaciones para la síntesis de catalizadores bimetálicos generando catalizadores altamente activos con características similares a los monometálicos.
- ✓ El catalizador con la relación atómica Ti/Ru igual a 0.4 presenta una actividad catalítica 7.5 veces mayor al catalizador comercial KF-575 atribuido al método de síntesis y activación del mismo.
- ✓ Los catalizadores soportados sintetizados en el presente trabajo de investigación presentaron una actividad catalítica superior a el catalizador de referencia KF-575
- ✓ De los resultados de actividad catalítica específica obtenidos se concluye que, el titanio actúa como un metal promotor ya que al aumentar la cantidad del mismo su efecto promocional es más marcado.
- ✓ Se desarrolló un método de impregnación de fase activa que permitió incorporar la fase activa con relativamente poca disminución del área superficial y una actividad catalítica superior a actividades reportadas en trabajos previos.

4.2. Trabajos Futuros.

- Realizar un modelo de la molécula del precursor complejo bimetálico con el uso de herramientas de química computacional.
- Realizar un estudio de los difractogramas de los complejos precursores bimetálicos con el fin de describir e indexar los picos característicos de los materiales
- Optimizar el método de incorporación de la fase activa sobre el soporte utilizando el método tradicional y proponiendo nuevos métodos de co-síntesis.
- Probar los catalizadores en un reactor de flujo continuo con carga real y evaluar la estabilidad de los mismos.

Bibliografía.

- [1] SUSANA CHOW PANGTAY, *PETROQUÍMICA Y SOCIEDAD*, 1er Edición. Mexico: FONDO DE CULTURA ECONÓMICA, 1987.
- [2] Secretaria de Energía, “Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2013-2027,” Mexico, 213AD.
- [3] H. Liu, C. Yin, H. Li, B. Liu, X. Li, Y. Chai, Y. Li, and C. Liu, “Synthesis, characterization and hydrodesulfurization properties of nickel-copper-molybdenum catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel,” *Fuel*, vol. 129, pp. 138–146, 2014.
- [4] V. Michel, L. Dorothée, and G. Christophe, “Use of competitive kinetics for the understanding of deep hydrodesulfurization and sulfide catalysts behavior,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 128, pp. 3–9, 2012.
- [5] D. D. Social, “Secretaria de medio ambiente y recursos naturales,” vol. 64, 2006.
- [6] A. A. Bhran, A. M. Shoaib, and B. Umana, “Optimization of crude oil hydrotreating process as a function of operating conditions: Application of response surface methodology,” *Comput. Chem. Eng.*, 2016.
- [7] C. J. H. Jacobsen, T. Eric, and H. Topsøe, “HDS , HDN and HYD activities and temperature-programmed reduction of unsupported transition metal sulfides,” *Catal. Letters*, vol. 63, pp. 179–183, 1999.

- [8] C. Ornelas, “Catalizadores de Rutenio Másico y Promovidos el Siguiete pasó en la Hidrodesulfuración Profunda,” Universidad Autonoma de Ciudad Juárez, 2012.
- [9] A. P. Raje, S.-J. Liaw, R. Srinivasan, and B. H. Davis, “Second row transition metal sulfides for the hydrotreatment of coal-derived naphtha I. Catalyst preparation, characterization and comparison of rate of simultaneous removal of total sulfur, nitrogen and oxygen,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 150, no. 2, pp. 297–318, 1997.
- [10] R. R. Chianelli, G. Berhault, and B. Torres, “Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application,” *Catal. Today*, vol. 147, no. 3–4, pp. 275–286, 2009.
- [11] R. R. Chianelli and T. a. Pecoraro, “Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 7, no. PART B, pp. 1426–1427, 1981.
- [12] IMP, “TIPOS DE PETRÓLEO,” *EL PETRÓLEO*, 2014. [Online]. Available: <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>.
- [13] A. V. Toplicio, M. . Nagiyev, and N. Shakhtakhtinskii, *Synthetic Materials from Petroleum*, 1er Editio. New York: Pergamon Press, 1962.
- [14] J. J. Ancheyta, B. Rivera Gerardo, J. M. Sanchez Gustavo, N. G. Centeno, M. J. A. Doming Munoz, and F. A. Martinez, “Proceso para el hidrotratamiento catalítico de hidrocarburos pesados del petróleo.” WO2005005581 A1, 2003.

- [15] I. Q.-I. G. L. BRAVO, "ESTUDIO DE CATALIZADORES A BASE DE PALADIO EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACION DE TIOFENO," UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA, 1997.
- [16] A. D. C. MARTÍNEZ OLGUÍN, "Hidrodesulfuración Profunda por MoS₂ Promovido por Co/Ni y Modificado con Carbono," Universidad del Papaloapan, 2013.
- [17] G. W. Castellan, *Fisicoquímica*, 2da Edicio. Mexico: Fondo Educativo Interamericano, 1974.
- [18] L. M. Carballo Suárez, *Introducción a la catálisis heterogénea*, 1er Edicio. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 2002.
- [19] C. Amador and D. A. Dixon, "A comparative DFT study of the catalytic activity of the 3d transition metal sulphides surfaces," vol. 518, pp. 163–173, 2002.
- [20] B. Yoosuk, C. Song, J. H. Kim, C. Ngamcharussrivichai, and P. Prasassarakich, "Effects of preparation conditions in hydrothermal synthesis of highly active unsupported NiMo sulfide catalysts for simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4 , 6-dimethyldibenzothiophene," vol. 149, pp. 52–61, 2010.
- [21] L. Alvarez, J. Espino, C. Ornelas, J. L. Rico, M. T. Cortez, G. Berhault, and G. Alonso, "Comparative study of MoS₂ and Co / MoS₂ catalysts prepared by ex situ / in situ activation of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates," vol. 210, pp. 105–117, 2004.

- [22] W. Bensch, Z. Huang, and V. Petranovskii, "Applied Catalysis A : General Unsupported Ni-Mo-W sulphide HDS catalysts with the varying nickel concentration," vol. 363, pp. 45–51, 2009.
- [23] P. Gholamzadeh, G. Mohammadi, N. Lashgari, and A. Badiei, "Journal of Molecular Catalysis A : Chemical Silica functionalized propyl sulfonic acid (SiO_2 -Pr-SO₃H): An efficient catalyst in organic reactions," *Journal Mol. Catal. A, Chem.*, vol. 391, pp. 208–222, 2014.
- [24] R. M. Navarro and P. Castan, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and a SRGO on sulfide Ni (Co) Mo / Al₂O₃ catalysts . Effect of Ru and Pd promotion," vol. 143, pp. 108–114, 2009.
- [25] C. Today, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline , diesel fuel and jet fuel ultra-clean gasoline , diesel fuel and jet fuel &," no. June, 2015.
- [26] A. P. Raje, S. Liaw, and B. H. Davis, "A : Second row transition metal sulfides for the hydrotreatment of coal-derived naphtha II . Removal of individual sulfur compounds," vol. 150, pp. 319–342, 1997.
- [27] P. Castillo-villalón, J. Ramírez, R. Cuevas, P. Vázquez, and R. Casta, "Influence of the support on the catalytic performance of Mo , CoMo , and NiMo catalysts supported on Al₂O₃ and TiO₂ during the HDS of," vol. 259, pp. 140–149, 2015.
- [28] S. Song, X. Zhou, A. Duan, Z. Zhao, and K. Chi, "Microporous and

- Mesoporous Materials Synthesis of mesoporous silica material with ultra-large pore sizes and the HDS performance of dibenzothiophene,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 226, pp. 510–521, 2016.
- [29] G. Alonso-nú, G. Berhault, and E. M. Rivera-mu, “Unsupported trimetallic CoMoW sulfide HDS catalysts prepared by in situ decomposition of sulfur-containing precursors,” vol. 250, pp. 28–37, 2015.
- [30] C. Sun, M. Peltre, M. Briend, J. Blanchard, K. Fajerweg, J. Krafft, and M. Breyse, “Catalysts for aromatics hydrogenation in presence of sulfur: reactivities of nanoparticles of ruthenium metal and sulfide dispersed in acidic Y zeolites,” vol. 245, pp. 245–255, 2003.
- [31] A. Romero-pérez, A. Infantes-molina, A. Jiménez-lópez, and E. R. Jalil, “Al-pillared montmorillonite as a support for catalysts based on ruthenium sulfide in HDS reactions,” *Catal. Today*, vol. 187, no. 1, pp. 88–96, 2012.
- [32] C. Louis, P. Massiani, J. Ramı, and P. Castillo-villalo, “Applied Catalysis A: General Characterization and catalytic performance of ruthenium sulfide catalysts supported on H-BEA , Na – and Cs – H-BEA zeolites,” vol. 343, pp. 1–9, 2008.
- [33] A. Infantes-molina, A. Romero-pérez, E. Finocchio, G. Busca, and A. Jiménez-lópez, “HDS and HDN on SBA-supported RuS₂ catalysts promoted by Pt and Ir,” vol. 305, pp. 101–117, 2013.
- [34] K. Herbst, M. Brorson, and A. Carlsson, “Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Hydrotreating activities of alumina-supported bimetallic

- catalysts derived from noble metal containing molecular sulfide clusters $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt}$),” *Journal Mol. Catal. A, Chem.*, vol. 325, no. 1–2, pp. 1–7, 2010.
- [35] A. Infantes-molina, A. Romero-pérez, E. Finocchio, G. Busca, and A. Jiménez-lópez, “HDS and HDN on SBA-supported RuS_2 catalysts promoted by Pt and Ir,” *J. Catal.*, vol. 305, no. 0021–9517/\$, pp. 101–117, 2013.
- [36] A. Romero-pérez, A. Infantes-molina, E. Rodríguez-castellón, and A. Jiménez-lópez, “Applied Catalysis B: Environmental SBA-15 type materials as support of catalysts based on ruthenium sulfide for sulfur removal,” vol. 97, pp. 257–268, 2010.
- [37] P. Castillo-villalón and J. Ramírez, “Spectroscopic study of the electronic interactions in Ru / TiO_2 HDS catalysts,” *J. Catal.*, vol. 268, no. 1, pp. 39–48, 2009.
- [38] M. Aouine, C. Geantet, and T. Epicier, “HRTEM study of the morphology of RuS_2 supported particles,” vol. 66, pp. 91–96, 2001.
- [39] S. A. Verástegui Higuera and C. Ornelas, “Síntesis y caracterización de catalizadores promovidos base rutenio para hidrodeshulfuración.,” UACH, 2014.
- [40] R. Peng, S. Banerjee, G. Sereda, and R. T. Koodali, “ TiO_2 e SiO_2 mixed oxides : Organic ligand templated controlled deposition of titania and their photocatalytic activities for hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*,

vol. 37, no. 22, pp. 17009–17018, 2012.

- [41] K. Soni, B. S. Rana, A. K. Sinha, A. Bhaumik, M. Nandi, M. Kumar, and G. M. Dhar, “3-D ordered mesoporous KIT-6 support for effective hydrodesulfurization catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 90, no. 1–2, pp. 55–63, 2009.
- [42] A. Tuxen, J. Kibsgaard, H. Gøbel, E. Lægsgaard, H. Topsøe, J. V. Lauritsen, and F. Besenbacher, “Size Threshold in the Dibenzothiophene Adsorption on MoS₂ Nanoclusters,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4677–4682, 2010.
- [43] Y. W. Li and B. Delmon, “Modelling of hydrotreating catalysis based on the remote control: HYD and HDS,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, 1997.